

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE
CORROSIÓN EN PRUEBAS ACELERADAS PARA ACERO
GALVANIZADO Y PINTADO**

POR

CARLOS ALBERTO VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. N.L., JULIO DEL 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE
CORROSIÓN EN PRUEBAS ACELERADAS PARA ACERO
GALVANIZADO Y PINTADO**

POR

CARLOS ALBERTO VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. N.L., JULIO DEL 2013

HOJA DE REVISION

Los miembros del comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Caracterización del comportamiento de corrosión en pruebas aceleradas para acero galvanizado y pintado”** realizada por el Ingeniero Carlos Alberto Vázquez Rodríguez con número de matrícula 1241250, sea aceptada como opción para el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis


DRA. MARIBEL DE LA GARZA GARZA

Dra. Maribel de la Garza Garza
Presidente


DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERON

Dr. Facundo Almeraya Calderón
Secretario


DR. ANTONIO MANI MEDRANO

Dr. Antonio Maní Medrano
Vocal



Vo.Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., julio de 2013

DEDICATORIA

A mi madre Ana María Rodríguez y padre Raúl Vázquez quienes me apoyan siempre y en cada momento en este camino de crecimiento personal y profesional, aconsejándome con las palabras exactas que la situación requiere y dándome las herramientas necesarias para afrontar los retos que se me presentan de manera que mantenga siempre los valores que me han brindado en el seno familiar. Los tengo siempre presente, los admiro, los amo y deseo que siempre estén orgullosos de la persona que han y están formando.

A mis hermanos, Josué, Daniel y Joel, con quienes he compartido excelentes momentos y tengo siempre en mi corazón.

A mi novia Mayra Yadira, por brindarme siempre su apoyo incondicional, sus regaños para no aflojar en el desarrollo de este trabajo, sus consejos en aquellos momentos que un obstáculo apareció, su valioso tiempo para ayudarme a realizar este proyecto. En general por ser mi motivación. Te amo...

AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por llenar de bendiciones mi vida.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por ser mi alma máter.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico tanto para la realización del proyecto como para mi persona.

Al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la confianza prestada en la realización de este trabajo.

Al Dr. Facundo Almeraya, por la excelente dirección que dio a esta tesis, así como su asesoramiento, el tiempo que me ha permitido, la confianza depositada en mí y por su amistad.

A la Dra. Maribel de la Garza, por acompañarme y aconsejarme a lo largo del desarrollo de este trabajo, por su amistad y por su tiempo, así como los conocimientos compartidos.

Al Dr. Antonio Maní, por el apoyo en el desarrollo de la Tesis y el tiempo invertido tanto en mi persona como en el trabajo para asesoramiento.

A la empresa Ternium México que con su programa Catedra Ternium | UANL me permitió realizar este proyecto en conjunto, a los ingenieros Rene Garza, Hilario García, Marco Ruiz y por su colaboración, apoyo y concejos. Así como operadores de PINTRO y técnicos de laboratorio.

A todos los doctores del DIMAT, por brindarme tanto sus conocimientos como su ayuda y apoyo durante mis estudios. Especialmente al Dr. Carlos Lizcano por su trabajo de tutoría al comienzo de mi maestría y al Dr. Luis Leduc por su apoyo en el seguimiento de este trabajo y sus acertados comentarios a lo largo del desarrollo del mismo.

A mis compañeros de generación, Douglas, Torres, Delia, Ariana, Arizpe, Pepe, Carlos, Jessica, Juanjo, Charly, Alex Alvarado, Paty, Josué, Vicky, Karen, Manuel y Lampa, con quienes forme una gran amistad.

A toda mi familia. Por el cariño, apoyo y motivación. Gracias...

INDICE

Contenido	Pág.
Capítulo 1 Introducción.	1
1.1. Antecedentes.	1
1.2. Objetivo.	4
1.3. Hipótesis.	5
1.4. Alcance.	6
Capítulo 2 Fundamento teórico.	7
2.1. Corrosión.	7
2.1.1. Tipos de corrosión.	7
2.1.1.1. Corrosión uniforme / general.	9
2.1.1.2. Corrosión localizada.	10
2.1.1.3. Corrosión galvánica.	10
2.1.1.4. Corrosión en hendiduras / rendijas.	11
2.1.1.5. Corrosión – erosión.	12
2.1.1.6. Corrosión por disolución selectiva.	12
2.1.1.7. Fragilización por hidrógeno.	13
2.1.1.8. Corrosión intergranular.	14
2.1.1.9. Corrosión asistida por esfuerzo.	14
2.1.1.10. Corrosión en alta temperatura.	15
2.1.1.11. Corrosión microbiológica.	15
2.1.1.12. Corrosión – fatiga.	16
2.1.1.13. Corrosión por picaduras.	16
2.1.1.14. Corrosión electroquímica.	17
2.2. Técnicas de medición.	18
2.2.1. Cinética de corrosión.	19
2.2.1.1. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).	19
2.2.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).	22
2.2.2. Pruebas aceleradas.	26
2.3. Corrosión Galvánica.	31

Capítulo 3 Metodología Experimental.	39
3.1. Material.	39
3.2. Pruebas aceleradas.	40
3.2.1. Preparación de las muestras.	40
3.2.2. Pruebas de evaluación.	40
3.2.2.1. Medición de la adherencia.	40
3.2.2.2. Evaluación del grado de herrumbre.	44
3.2.2.3. Evaluación del grado de ampollamiento.	45
3.2.2.4. Resistencia al rayado.	45
3.2.3. Microscopio estereoscópico.	46
3.2.4. Microscopio electrónico de barrido (MEB).	46
3.3. Técnicas electroquímicas.	47
3.3.1. Preparación de la celda electroquímica.	47
3.3.2. Desarrollo de la prueba.	47
Capítulo 4 Resultados y Discusión.	51
4.1. Cámara Salina.	52
4.1.1. Caracterización microscópica.	52
4.1.2. Normas de evaluación.	70
4.2. Técnicas Electroquímicas.	81
4.3. Mecanismo de corrosión.	88
Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones.	92
Capítulo 6 Referencias.	97

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes.

Uno de los procesos naturales a los que nos enfrentamos todos y cada uno de los seres que coexistimos en este planeta, sean vivos o no, es el deterioro debido a la interacción con el medio ambiente.

En la naturaleza, los metales están presentes en forma de minerales en conjunto con otros elementos como el oxígeno, nitrógeno, carbono, entre otros. El hombre tiene la necesidad de separarlos de estos elementos de manera tal que sea posible utilizarlos. A medida que la energía requerida para realizar esta tarea aumenta, el proceso en el cual el metal regresa a su estado natural también lo hace.

Este proceso natural en que los metales regresan a minerales es conocido como corrosión, y se ve afectado por factores ambientales como la temperatura, la humedad relativa, la precipitación pluvial, la radiación solar, las partículas sólidas, los contaminantes, etc.

Cuando aplicamos los metales en alguna estructura o equipo es importante tener en cuenta este proceso natural del material, debido a que tarde o temprano puede repercutir en su falla. Por ello caracterizar correctamente los materiales garantiza en cierto modo evitar esta clase de problemáticas.

El estudio presentado a continuación sigue este planteamiento, establecer la metodología de caracterización y evaluación de la corrosión a fin de conocer el punto crítico del material de aplicación con respecto al ambiente al que es expuesto evitando de esta manera una falla.

La lámina de acero es un producto muy versátil. Esta se encuentra en muchas formas y tamaños, y es empleado con múltiples fines incluyendo construcciones de acero, paneles de vehículos automotrices, señales, y electrodomésticos.

El bajo costo, resistencia y conformabilidad de la lámina de acero, son algunas razones de su amplio uso. Desafortunadamente, como muchos productos de acero, está propenso a la corrosión, un fenómeno que ocasiona una superficie desagradable y, al pasar el tiempo, puede contribuir a falla del producto. [1]

Por esta razón, el acero está protegido por una variedad métodos que van desde aleación interna (por ejemplo, aceros inoxidable) hasta recubrimientos de pintura o recubrimientos metálicos.

La corrosión es un proceso electroquímico que, en el caso del acero, oxida el hierro en el acero ocasionando que este se vuelva más delgado con el tiempo. La oxidación, o corrosión, ocurre como resultado de la reacción química entre el acero y el oxígeno. El oxígeno está siempre presente en el aire, o puede estar disuelto en la humedad de la superficie del acero.

Durante el proceso de oxidación, el acero es realmente consumido por la reacción de corrosión, convirtiendo al hierro en productos de corrosión. En el caso de la mayoría de productos de acero con bajo contenido de carbón, el óxido de hierro (corrosión) se desarrolla en la superficie y no es protegido porque no se forma como una capa continua y adherente.

Por el contrario, este se esparce, exponiendo el hierro fresco a la atmósfera, causando mayor corrosión. Este aspecto del acero es poco deseable, tanto estéticamente como en la expectativa de su vida útil.

Eventualmente, la lámina de acero es corroída suficientemente para causar degradación en la vida útil, es decir, pérdida de la resistencia estructural, perforación y filtración de agua, etc.

Afortunadamente existen muchos recubrimientos que pueden ser aplicados, de manera efectiva, sobre el acero para otorgar la protección suficiente contra la corrosión, de tal manera que el acero puede ser usado en múltiples aplicaciones.

La corrosión y reparación por daños ocasionados por la misma son problemas de miles de millones de dólares. Según estimaciones, la corrosión metálica cuesta a los Estados Unidos alrededor de \$297 mil millones al año, o alrededor del 3% del producto interno bruto nacional. [2]

A pesar de que la corrosión es un fenómeno natural y por lo tanto nunca puede llegar a ser eliminada completamente, utilizar sistemas de protección adecuados conduce a una reducción drástica de los costos que esta implica.

Algunos de estos sistemas son los recubrimientos metálicos y orgánicos, como el galvanizado y la aplicación de pinturas respectivamente. El sistema planteado en el estudio consta de ambos recubrimientos metálico y orgánico, es decir, un galvanizado y pintado aplicado en un acero AISI 1008.

Como primer paso se llevó a cabo una caracterización del comportamiento de corrosión del acero galvanizado y pintado en ensayos de cámara acelerada, con ello se establecieron las bases para la realización de un estudio posterior en el cual se modelara un predictor de vida útil de los recubrimientos metálico y orgánico.

Para tal modelo será necesaria una base de datos del comportamiento de corrosión del acero galvanizado y pintado en ambientes debidamente caracterizados.

1.2. Objetivo.

Objetivo general.

- Caracterizar el comportamiento de corrosión de acero galvanizado y pintado en pruebas aceleradas y técnicas electroquímicas, para determinar la vida útil de los materiales con los recubrimientos.

Objetivos específicos.

- Determinar el mecanismo de corrosión de tres sistemas de acero galvanizado y pintado mediante pruebas aceleradas de corrosión como es cámara de niebla salina, bajo el estándar de ASTM B-117.
- Caracterizar por microscopia electrónica de barrido los materiales expuestos en cámara de niebla salina para determinar morfologías de ataque e identificar los agentes corrosivos por medio del análisis dispersivo de energía de rayos X (EDAX).
- Evaluar la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas para determinar el mecanismo de corrosión de los sistemas en estudio.

1.3. Hipótesis.

Los aceros al carbono como el 1008 con diferentes sistemas de recubrimiento como el galvanizado y pintura ofrecen una mejor resistencia a la corrosión ante medios corrosivos como cloruro de sodio; las pruebas aceleradas de corrosión proporcionarán un sistema de ataque localizado el cual permitirá establecer el mecanismo de corrosión del sistema en estudio y con microscopía electrónica de barrido se podrá cuantificar a los agentes corrosivos, así como las técnicas electroquímicas ayudarán a corroborar este tipo de comportamiento ante la corrosión.

1.4. Alcance.

- Caracterizar el comportamiento de corrosión de un acero AISI 1008 con tres sistemas de protección a la corrosión.

Siendo los sistemas de protección a la corrosión un recubrimiento metálico y uno orgánico.

- Sistema A capa de galvanizado (G90 Z275) y capa de pintura poliéster siliconizado en color rojo.

- Sistema B capa de galvanizado (G60 Z180) y doble capa de pintura poliéster en color blanco.

- Sistema C capa de galvanizado (G90 Z275) y capa de pintura poliéster siliconizado en color arena.

- Los tres sistemas tendrán un desarrollo acelerado del proceso de corrosión en cámara salina. Bajo el estándar de ASTM B-117, que establece exposición en niebla continua de solución de cloruro de sodio al 5%. Los tiempos de exposición serán 720, 1080, 2160 y 3500 horas.

- Después de exponerse a prueba acelerada, caracterizar por microscopia electrónica de barrido para determinar morfologías de ataque e identificar agentes corrosivos a través de análisis dispersivo de energía de rayos X.

- Y utilizar técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión de los tres sistemas de protección en estudio.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Corrosión.

"La corrosión y sus nocivos daños comenzaron en el momento en que dio inicio el uso de los metales en la prehistoria. Desde entonces se ha establecido una lucha incesante por y entre el hombre y la naturaleza, el hombre tratando de ganar las batallas de la industrialización y el avance tecnológico y la madre naturaleza en su intento de ganar la guerra ecológico-mineral". [17]

Aunque parece difícil creerlo siendo la corrosión un término utilizado por todos alguna vez realmente no se le da un valor importante para la sociedad. A nivel técnico una de las definiciones más rotundas es considerar a la corrosión como el ataque destructivo de un metal y otros materiales ocasionado por reacciones químicas y/o electroquímicas con el medio en que se encuentre. [18]

La civilización misma es la causante de la corrosión y por ende la alteración y destrucción de la mayoría de los materiales metálicos fabricados por el hombre. Entendiendo esto es posible considerar que se vive en un mundo a base de metal y consecuentemente dependiente de los metales.

2.1.1. Tipos de corrosión.

Los distintos criterios empleados en la clasificación de los fenómenos que ocurren en la corrosión tienen como resultado una morfología utilizada muy variada.

Esta morfología empleada es descrita en la tabla I. [3]

Tabla I Las formas de la corrosión	
Criterio	Clasificación
Ataque	Corrosión uniforme Corrosión localizada Corrosión intergranular
Medio atacante	Corrosión por ácidos Corrosión por sales fundidas Corrosión atmosférica
Acciones físicas, mecánicas y químicas	Corrosión bajo tensión Corrosión por fatiga Corrosión por fricción Corrosión por corrientes parásitas
Mecanismos de Reacción	Oxidación directa Corrosión electroquímica

Clasificar los tipos de corrosión por las cuales un material metálico deja de ser útil a consecuencia de su inestabilidad en el medio en que se encuentre, resulta ser un poco complejo por los diferentes puntos de vista que emplean la mayoría de los autores.

Fontana [4], habla de las ocho formas de la corrosión (ataque general, intergranular, selectiva por disolución, bajo tensión, por hendiduras, por picaduras, galvánica y erosión).

Sin embargo, una de las clasificaciones más aceptadas se divide en sólo dos tipos: Corrosión General/Uniforme y Localizada; donde la segunda se subdivide en macroscópica y microscópica, (ver figura 2.1).

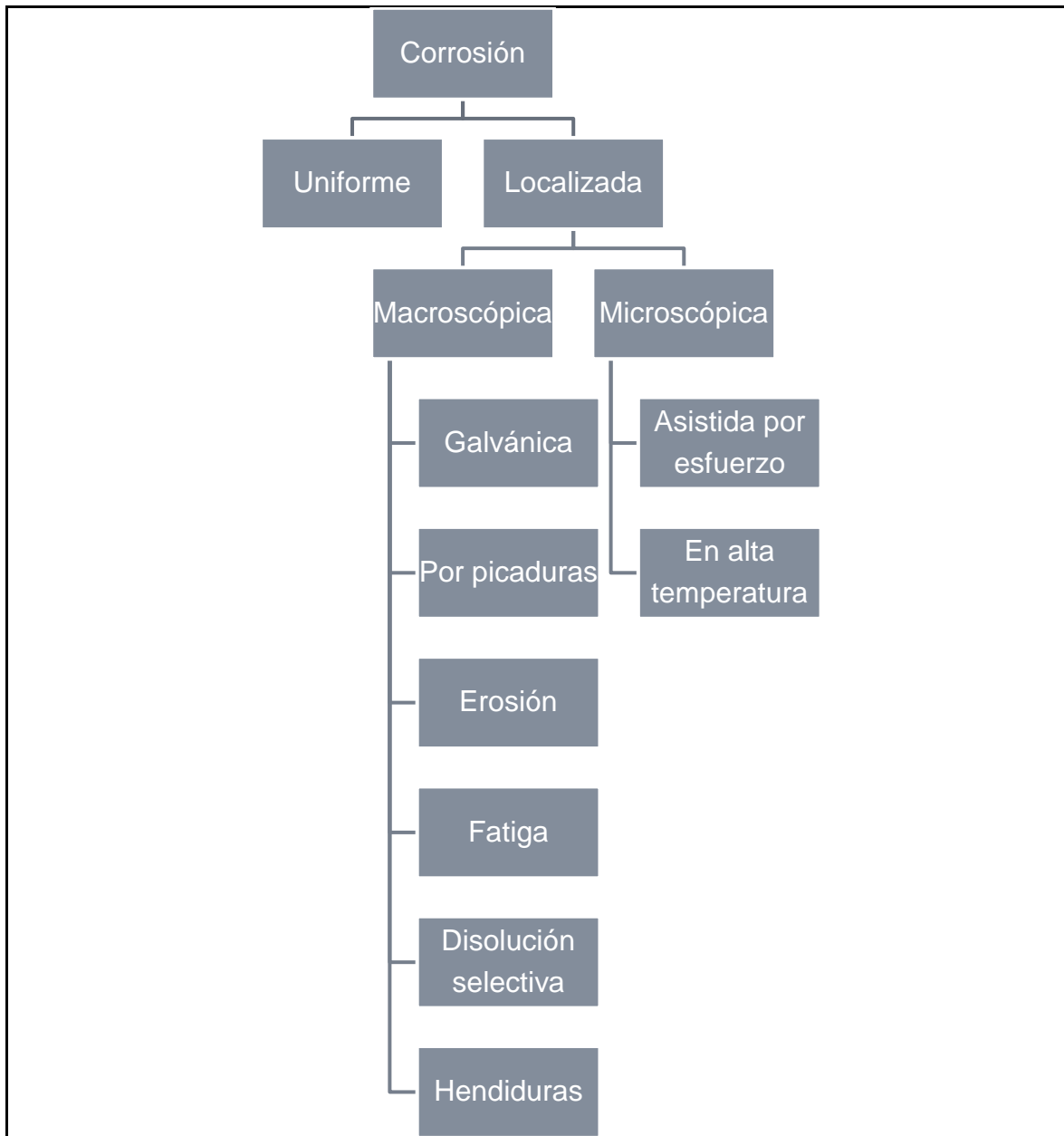


Figura 2.1. Tipos de corrosión

2.1.1.1. Corrosión Uniforme / General.

Este tipo de corrosión se caracteriza por la pérdida regular del metal en la superficie. En ciertas condiciones todos los metales están sujetos a este tipo de degradación. Debido a que permite predecir fácilmente la vida del equipo o estructura es la más deseable forma de corrosión. [19]

2.1.1.2. Corrosión Localizada. [20]

La mayor parte de los metales sufren pérdidas en áreas discretas en este tipo de ataque. La zona donde la superficie del metal no es homogénea tiene celdas locales, originadas por diferencias metalúrgicas como la composición y la estructura metálica. El picado puede ocurrir en una superficie no homogénea expuesta libremente, y se encuentre bajo depósitos o materia acumulada, o en imperfecciones de los recubrimientos.

2.1.1.3. Corrosión Galvánica.

Es la forma de corrosión ocasionada por contacto eléctrico entre conductores diferentes en un electrolito. De acuerdo con la serie galvánica (ver tabla II), la intensidad de la corrosión depende de dos cosas. Primero, de la diferencia en el potencial de la solución entre los materiales, y segundo de los efectos del área involucrada y la geometría. [5]

Tabla II Serie Galvánica en agua marina a 25°C	
Extremo noble o catódico	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	Acero Inoxidable (pasivo)
	Bronce
	Cobre
	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable (activo)
	Fundición de hierro
	Acero de bajo carbono
	Aluminio
	Acero galvanizado
	Zinc
Extremo activo o anódico	Magnesio

La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales o aleaciones diferentes, que tienen, por lo tanto reactividades diferentes, son inmersos en una misma solución conductora la cual es denominada electrolito, y son conectados estrictamente entre sí, por lo cual se tendrá un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al metal anódico con una deficiencia de electrones.

Esto trae como consecuencia que el metal más activo o anódico se disuelva, es decir, se corra.

Una característica muy particular de este tipo de corrosión es que si por alguna razón uno de los componentes elementales de una pila de corrosión como son: ánodo, cátodo y electrolito llega a fallar, la corrosión no se llevará a cabo y el sistema será inoperante para que exista corrosión.

2.1.1.4. Corrosión en Hendiduras / Rendijas.

La presencia de aberturas estrechas entre componentes metal – metal o metal – no metal puede dar principio a corrosión localizada en ese sitio.

De igual manera, hendiduras no intencionales como fallas, costuras y otros defectos metalúrgicos sirven como sitios de inicio de esta forma de corrosión.

Las hendiduras pueden ser clasificadas en dos categorías: las que ocurren naturalmente y las hechas por el hombre.

Durante el ensamble de materiales metálicos, sellos, recubrimientos y grasas otras hendiduras pueden ser provocadas por el hombre como resultado promueven la corrosión localizada por la formación de sitios en la interface con algunos materiales susceptibles.

2.1.1.5. Corrosión – Erosión.

Es el ataque acelerado debido a la alta velocidad de flujo, utilizada por ejemplo en los lavados, las películas protectoras o el disturbio mecánico de los metales. La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc., y frecuentemente se observa en impulsores de bombas, agitadores y en codos y cambios de dirección de tuberías. Los líquidos con suspensión conteniendo partículas sólidas duras pueden igualmente causar este tipo de problema.

Aun cuando resulta fácil visualizar las características del flujo, la verdadera naturaleza del ataque, en especial la diferenciación de los efectos de materia en particular de los flujos, requiere de una microscopía suplementaria.

Esta forma de corrosión se caracteriza por el incremento en la velocidad de degradación o ataque en el metal a causa del movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Por lo general este movimiento es completamente rápido e involucra factores mecánicos, por lo que es considerado una abrasión compleja.

La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra, y el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión.

2.1.1.6. Corrosión por Disolución Selectiva.

Se presenta por la acción de remover de forma elemental una aleación sólida por procesos de corrosión. Esto se puede expresar mejor con la siguiente explicación:

Cuando se realiza una operación de soldadura el material base próximo a la unión se calienta y se enfría de repentinamente, lo cual da la posibilidad de cambios metalúrgicos en las zonas afectadas por el calor, que posteriormente, se traduce en problemas de corrosión selectiva.

Es recomendable tener siempre en cuenta la corrosividad de los materiales (activos y nobles), dependiendo del estrechamiento del estado estructural, vinculado al tratamiento térmico.

Otro ejemplo es cuando en la superficie del latón constituida por cobre y zinc, el cobre se despoja gradualmente del zinc, provocando su disolución, tan pronto se disuelven algunos de los átomos superficiales de zinc, los átomos restantes de cobre proporcionan una eficaz superficie catódica lo cual estimula que se ataque el latón. Este fenómeno produce una esponja de cobre sobre la superficie, que podrá ser fácilmente atravesada por no tener prácticamente ninguna resistencia mecánica.

2.1.1.7. Fragilización por Hidrógeno.

Este tipo de corrosión conocido también como “Agrietamiento por Hidrógeno” existe en casos en los cuales las aleaciones o metales sufren rotura asistida por esfuerzo en medios corrosivos a consecuencia de la entrada de átomos de hidrógeno en la red del metal.

Ocasionalmente la velocidad de las fisuras es demasiado grande para ser explicada por un proceso de disolución anódica. En tales casos hay evidencia indiscutible de que el hidrógeno juega un papel primordial. En dirección de las zonas de mayor concentración de esfuerzos mecánicos el hidrógeno tiende a difundirse a través de las fisuras. En el fondo de las fisuras, el hidrógeno podría formar un hidruro frágil o burbujas de gas a muy alta presión, o actuar en alguna otra forma conducente a la separación del metal.

La fragilización por hidrógeno se presenta ordinariamente en aceros inoxidable ferríticos y martensíticos en medios que contienen sulfuros, por ejemplo, en pozos petrolíferos. El ion sulfuro dificulta el desprendimiento de hidrógeno, que tiene que emigrar en forma atómica, dentro del metal. Otros de los fenómenos asociados a tal situación es la corrosión por fatiga.

2.1.1.8. Corrosión Intergranular.

Como resultado del rompimiento de la capa pasiva en determinados sitios localizados en esta forma de corrosión se presenta un daño local. La corrosión intergranular es un ataque localizado en los límites de grano, que actúa como cátodo. Generalmente, este tipo de ataque es rápido y penetra profundamente en el metal.

Los límites de grano presentan físicamente distintas regiones que separan granos de diferente orientación, además con sitios favorables para generar lo que se conoce como precipitación y segregación, los hace tanto química como físicamente diferentes. Estas son las dos grandes diferencias que propiciarán el ataque intergranular. Este tipo de corrosión se presenta en aceros inoxidable austeníticos.

2.1.1.9. Corrosión Asistida por Esfuerzo.

Debido a que se encuentran sometidos a fuerzas externas o tensiones residuales los materiales metálicos presentan agrietamiento en determinados medios corrosivos. Por ello puede definirse esta forma de corrosión como una falla espontánea de un metal por la combinación de un medio corrosivo y un esfuerzo tensil estático, las siglas en inglés empleadas para este tipo de ataque son SCC “Stress Corrosion Cracking”.

El agrietamiento es el resultado en este tipo de corrosión, dependiendo del medio corrosivo en que se encuentren los materiales. Frecuentemente el agrietamiento ocurre sin la aparición de señales previas de corrosión que pudieran servir de aviso, por tal motivo se considera uno de los tipos de corrosión catastrófica debido a las pérdidas materiales y humanas que puede involucrar.

Generar este tipo de agrietamiento requiere tanto la acción de una fuente tensora como la presencia de un medio corrosivo. “La supresión de cualquiera de estos factores evitará la iniciación de grietas o detendrá las que ya se están propagando”.

2.1.1.10. Corrosión en Alta Temperatura.

La degradación que sufren los metales expuestos en alta y baja temperatura es considerada por diversas formas de corrosión como son: la oxidación, los depósitos de sales fundidas, los procesos de carburización, así como sulfidación entre otros.

Cabe señalar que la corrosión depende en forma exponencial de la temperatura del metal, la presencia de los gases de operación y del tipo de material expuesto bajo estas condiciones.

2.1.1.11. Corrosión Microbiológica.

El ataque electroquímico promovido por ciertos tipos de bacterias o microbios cuando su metabolismo produce especies corrosivas en un ambiente inocuo puede tener influencia en la corrosión.

Para identificar el organismo agresivo es requerido un análisis bioquímico más que simple microscopía.

2.1.1.12. Corrosión – Fatiga.

Es una forma de ataque localizado en la cual se unen dos factores fundamentales.

Por un lado se requiere de la presencia de un medio corrosivo específico y por el otro es necesaria la presencia de esfuerzos cíclicos (tensión – compresión) en el material.

2.1.1.13. Corrosión por Picaduras.

Es una de las formas más peligrosas de la corrosión, es necesario operar bajo condiciones de severidad y considerar críticos los componentes susceptibles de picado una vez que el sistema esté bajo este régimen de corrosión.

La impredecible velocidad de propagación de picaduras y su ocurrencia no premeditada hace que sea muy difícil de considerar en diseños ingenieriles.

Es considerada como uno de los ataques corrosivos extremadamente localizado y generalmente se presenta en medios acuosos.

El ataque se lleva a cabo en diversos puntos de las superficies metálicas pasivas y se propaga hacia el interior del metal durante la corrosión por picaduras, en ocasiones formando túneles microscópicos. Las picaduras pueden crecer en la dirección de la gravedad, o sea que tienden a desarrollarse y crecer en forma vertical y un número muy reducido es el que se inicia en forma horizontal.

Pueden pasar de meses a años El picado requiere de un periodo de iniciación extenso antes de ser visible, por lo que, dependiendo de la especificación del metal y de su resistencia a la corrosión.

De las diferentes formas de corrosión, el picado es el más frecuente en materiales metálicos de importancia tecnológica. El picado ha sido de gran interés durante los últimos 30 años debido a la frecuencia con que ocurre y sus efectos dañinos. De estos estudios han resultado varias teorías sobre factores que influyen en la propagación e iniciación.

2.1.1.14. Corrosión Electroquímica.

La naturaleza electroquímica del proceso espontáneo de la corrosión siempre denota la existencia de una zona anódica, zona catódica y un electrolito, además de un buen conductor eléctrico entre el ánodo y cátodo. [21]

La esencia de la corrosión es la existencia de esos tres elementos imprescindibles. Por su naturaleza se dice que la corrosión resulta ser un proceso electroquímico (siempre que los metales se encuentren en ambientes húmedos como: el suelo, la atmósfera, el agua de mar, las soluciones ácidas, sales fundidas, etc., y en presencia de gases a altas temperaturas).

Para la valoración de los procesos de corrosión electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Pero es importante mencionar que todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Las primeras hipótesis acerca de la naturaleza electroquímica de la corrosión datan del siglo XVIII. Concretamente en 1771, el físico italiano Luigi Galvani publicó sus estudios sobre la acción electroquímica, diciendo que la combinación de dos conductores eléctricos, sumergidos en un electrolito es lo que hoy en día se denomina Pila Galvánica, ésta convierte la energía química en energía eléctrica. Cuando se cierra el circuito de una de estas pilas, fluye corriente positiva por la unión metálica desde el electrodo positivo al negativo.

Un año más tarde Frabroni, relaciona la corrosión con las pilas galvánicas, idea reforzada por los estudios de Thenard (1819) y De la Rive (1830) entre otros. Hasta que Evans y Hoar demostraron, en 1932, la correlación cuantitativa existente entre las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday.

2.2. Técnicas de medición.

Es primordial, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas, seleccionar una prueba, una técnica o un método para determinar el fenómeno de corrosión. Por tal motivo es necesario definir el motivo para elegir un determinado método, con la ventaja adicional de obtener mediciones rápidas y precisas, y ante todo evitar la realización de pruebas que a menudo no son necesarias. Las técnicas de análisis directo, pérdida de peso, se efectúan en tiempos relativamente largos y requieren la no formación de productos adherentes de corrosión.

Un mecanismo electroquímico es el resultado de la velocidad de cualquier proceso de corrosión, y depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción). [22]

La medición de cargas eléctricas se utiliza para cuantificar este proceso, donde los métodos electroquímicos empleados (con fundamento en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo con el flujo de corriente), se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta. Algunas ventajas de los métodos electroquímicos son:

- Tiempo de medición.
- Alta fiabilidad.
- Control continuo de la corrosión.

Sin embargo, estos métodos introducen una perturbación al sistema generando cambios en la estructura superficial y en la rugosidad, adsorción y absorción de hidrógeno, formación de capas superficiales, etc.

2.2.1. Cinética de la corrosión. [23]

La termodinámica de reacciones en equilibrio, en corrosión, permite determinar si el proceso de corrosión se llevará a cabo. Sin embargo, para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer se requiere introducir factores cinéticos ya que la termodinámica nunca dará ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción.

Cuando un sistema se encuentra desplazado de una situación de equilibrio la cinética establecerá que cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado. [6]

Las curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica son técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión.

Estas técnicas están basadas en la teoría de Stern - Geary de cinética de corrosión. Las dos últimas son las más empleadas actualmente.

2.2.1.1. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).

Desde hace más de 50 años la técnica electroquímica comúnmente referida como la técnica LPR (por sus siglas en inglés Linear Polarization Resistance) o de Resistencia de Polarización Lineal ha sido utilizada. [7]

La técnica de RPL es el único método para el monitoreo de la corrosión que permite medir las tasas de corrosión de forma directa en tiempo real.

No han podido desplazarla aún y cuando con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales más complejas que aportan información mecanística pero requieren de instrumentación que demanda inversiones económicas muy amplias.

Aunque está limitado su uso a medios conductivos líquidos, el tiempo de respuesta y la calidad de los datos que aporta esta técnica es claramente superior, donde sea aplicable, frente a todos los otros medios de monitoreo de la corrosión. Para obtener un efecto máximo la técnica RPL es instalada como un continuo sistema de monitoreo. Prolongar la vida útil de los materiales es posible cuando la RPL es empleada como un método de rápida identificación de la tasa de corrosión presente y el efecto de las acciones tomadas contra la misma. En 1957 Stern y Geary publican en Journal Electrochemical Society un trabajo de investigación donde indican el origen de la RPL. Escribiendo que “Se deriva de una ecuación relacionando la pendiente de una región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel...”

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (1)$$

$$B = \frac{(ba \cdot bc)}{[2.303(ba + bc)]} \quad (2)$$

Donde,

ba y **bc** son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ec. 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (2) sirve para pasar la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable.

La respuesta típica al aplicar la técnica de resistencia de polarización lineal, donde la corriente y el potencial se relacionan linealmente ante estímulos cercanos al potencial de corrosión se muestra en la figura 2.2.

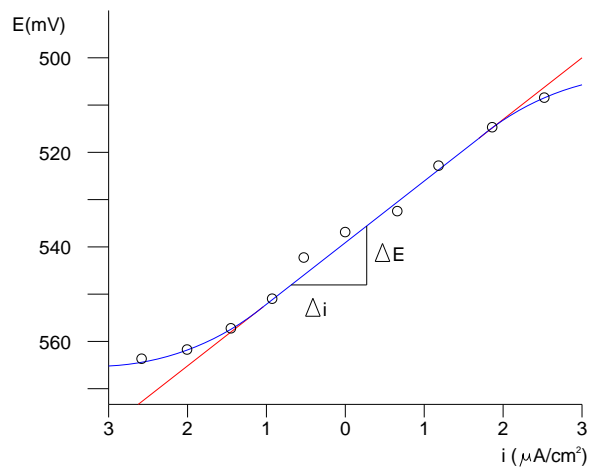


Figura 2.2. Curva típica de la técnica de RPL

Obteniendo la velocidad de corrosión instantánea la medición es simple y rápida, con lo cual es posible relacionar los cambios con las variables del proceso. Básicamente es aplicada a metales inmersos en electrólitos con mediana y baja resistividad. La medición incluye una componente de resistencia eléctrica que puede ser eliminada. Otras fuentes de Error pueden aparecer cuando existen varias reacciones electroquímicas acopladas a la de corrosión, en este caso la medición no pudiese tener una relación directa con la velocidad de corrosión.

Para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica se realiza la Extrapolación de Tafel, en ocasiones basta saber que la velocidad de corrosión está aumentando en función del tiempo, por lo que sería suficiente

conocer el comportamiento de la RPL contra el tiempo de manera que, al ser inversamente proporcionales, será muy fácil determinar la variación de I_{corr} .

Las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor se obtiene una $B = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden que si emplearan las pendientes de Tafel reales.

Lo que muchas veces se ignora en referencia de Stern y Geary (junto con los otros dos artículos publicados en continuación a su propuestas de Polarización Lineal), es que ellos aclaran que esta aproximación es válida solo bajo ciertas circunstancias claramente descritas. El desconocimiento de éstas limitaciones ha llevado a algunas personas a declarar que se trata de una metodología que no aporta resultados coherentes y concordantes con las otras técnicas experimentales, cuando en realidad es que se está trabajando en condiciones muy alejadas de las ideales para que se cumpla el comportamiento por Stern y Geary.

2.2.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Las técnicas de corriente directa, son métodos estacionarios que requieren de grandes períodos de tiempo para alcanzar ese estado estacionario, y por ende, para proporcionar los datos experimentales requeridos. Todo dependerá del sistema objeto de estudio, que será desde microsegundos cuando se trate de un proceso controlado por polarización, por activación y transferencia de carga, hasta minutos u horas si es un proceso controlado por difusión y adsorción.

Una técnica de corriente alterna AC Impedancia Faradaica, *resistencia de una interfase electroquímica*, ha tenido un vertiginoso avance desde los años 60.

Con la utilización de los aparatos electrónico-digitales se ha facilitado mucho el procesamiento de los resultados, control de los experimentos e interpretación de los resultados. La corriente alterna puede pasar a través de la interface metal-disolución, como consecuencia de la reacción electródica, corriente faradaica, o debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica, corriente no faradaica; la suma de ambas representa la corriente total. [8]

En estudios fundamentales de electroquímica una gran cantidad de información es proporcionada por esta técnica que utiliza mediciones de impedancia sobre un intervalo de frecuencias. Su aplicación a la Ciencia de Corrosión es relativamente nueva. Actualmente, esta técnica se ha implantado de tal manera que ha tenido un enorme impacto en el estudio de diversos problemas de corrosión.

La impedancia faradaica, también llamada espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), permite distinguir diferentes procesos que se llevan a cabo en la interfase electrodo-medio corrosivo. Tales como:

- Transferencia de carga.
- Adsorción de compuestos.
- Fenómenos de transporte de materia, entre otros.

Unas de las principales ventajas de la técnica de impedancia es que:

- La utilización de una señal periódica proporciona la relación señal-ruido para señales pequeñas, que a una frecuencia suficientemente baja, el módulo de impedancia igualará la resistencia a la polarización.

Se caracteriza el comportamiento de los sistemas electroquímicos en términos de circuitos equivalentes, (ver figura 2.3)

Compuestos de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores), un componente dependiente de la frecuencia (impedancia Warburg) donde se encuentran involucrados fenómenos de difusión.

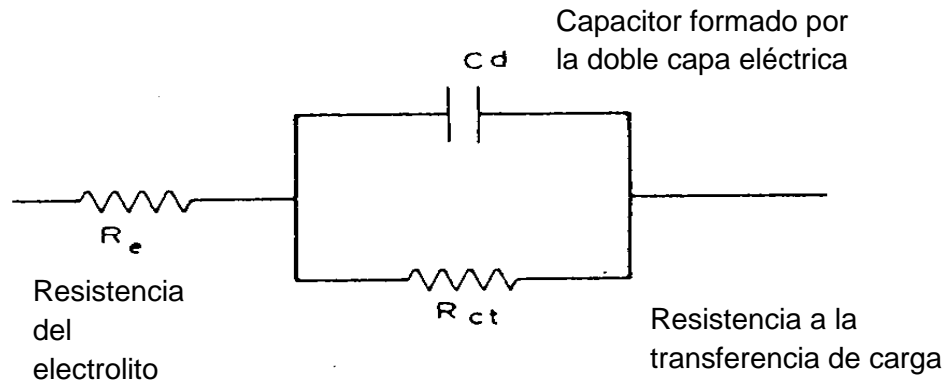


Figura 2.3. Circuito R – C en paralelo [9]

La impedancia del sistema electroquímico está formada por la capacidad de la doble capa eléctrica en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo. El Diagrama de Nyquist es empleado para analizar los datos de impedancia, se representa el componente real, resistencia, en función del componente imaginario, capacidad, en el plano complejo, para los distintos valores de frecuencia. Los procesos sencillos de transferencia de carga dan un semicírculo sobre el eje de las resistencias, mientras que los procesos más complejos presentan dos o más semicírculos (ver figura 2.4)

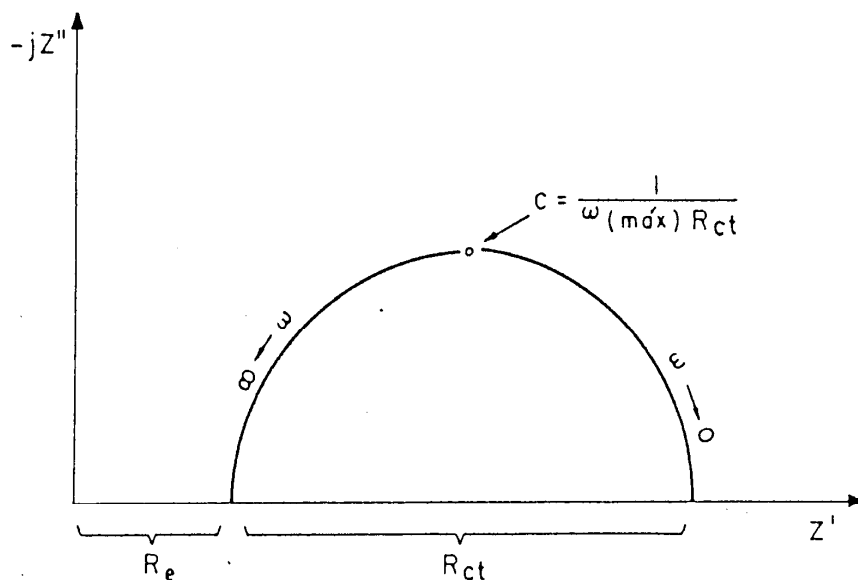


Figura 2.4. Diagrama de Nyquist [10]

La corriente se puede calcular mediante la Ley de Ohm con la aplicación alterna de un voltaje. [11]

$$V = iR \quad (3)$$

Si se sustituye la resistencia por la reactancia del elemento eléctrico:

$$V = iX \quad (4)$$

Donde,

X puede expresarse en diversas formas, siendo probablemente la más conveniente el empleo de números complejos:

$$X_R = R$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (5)$$

$$X_L = j\omega L$$

Donde,

$R = \text{resistencia}$

$C = \text{capacitor}$

$L = \text{inductor}$

$\omega = \text{frecuencia angular}$

$j = \sqrt{-1}$

La impedancia se puede representar como un vector en el plano real-imaginario, y se puede definir mediante su magnitud $|Z|$ y el ángulo de fase (ϕ).

Se encuentran las siguientes equivalencias:

$$Z' = Z \cos \phi \quad Z'' = Z \sin \phi \quad (6)$$

O en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (7)$$

Donde,

Z' = magnitud de la parte real (eje X)

Z'' = magnitud de la parte imaginaria (eje Y)

La respuesta del circuito depende de la frecuencia de la señal al quedar ω contenida en las expresiones anteriores.

Se puede calcular la magnitud de la impedancia interfacial por medio de dos mediciones de frecuencia. La primera a alta frecuencia (p. ej. 10 KHz), identifica la resistencia del electrolito, la cual no influye considerablemente en la velocidad de corrosión. La segunda puede ser realizada a baja frecuencia (p. ej. 0.1 Hz), y da una medida de la magnitud de la impedancia del proceso. La diferencia entre las dos medidas puede relacionarse con la velocidad de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary.

2.2.2. Pruebas aceleradas.

La prueba de niebla salina fue inventada en 1914 por el entonces director de la “*National Bureau of Standards*” el Ingeniero J.A. Capo, quien buscando una prueba que reprodujera los efectos de las condiciones del mundo real pero de forma acelerada y con variables controladas, encontró en el agua de mar pulverizada una respuesta favorable. [12]

El resultado después de modificaciones al ensayo original fue la creación de la norma ASTM B-117 – 1939. Durante la década de los cuarenta las cámaras para realizar estos ensayos presentaron numerosos problemas.

Muchos usuarios decían que la operación de estas cámaras estaba sujeta a la interpretación de usuario y además que varios factores críticos no fueron definidos en la norma.

Después de la segunda guerra mundial con el surgimiento de una sociedad de consumo se empezó a demandar una mejor calidad de los productos, extendiéndose el empleo de este tipo de ensayos.

La prueba sufrió numerosas correcciones, modificaciones y estandarizaciones hasta que eventualmente en 1955 fue refinada hasta donde era posible. En muchos artículos de la década de los cincuenta la principal discusión se centraba en que los ensayos de niebla salina no eran reproducibles y que los resultados eran inconsistentes. La ASTM "*American Society for Testing and Materials*" y numerosos grupos industriales se dedicaron a trabajar en la solución del problema.

Los recubrimientos de sacrificio como el del zinc son capaces de ser correlacionados en horas en la prueba de niebla salina, mientras las películas orgánicas permanecen impenetrables durante cientos de horas y fallan desastrosamente poco después de que la barrera superficial es vulnerada.

Varios de los inconvenientes más significativos con la prueba son:

- La superficie de los especímenes de prueba es constantemente mojada, sin pasar por ciclos secos y esto no pasa en el campo.
- La temperatura de la cámara de prueba es elevada y constante (35 °C), lo cual aumenta el agua, el oxígeno y el transporte de iones en comparación con lo ocurrido en el campo.
- El contenido de cloruro es muy alto (5%), impidiendo al zinc formar una película pasiva que es lo que ocurre en el campo.
- Las condiciones de la cámara son insólitas y severas que raramente ocurren durante exposición en intemperie.

Las pruebas de corrosión cíclicas parecen reflejar el mundo real mejor que la prueba salina. Las investigaciones parecen indicar que la corrosión no puede ser acelerada a una relación mayor de 10:1 sin perder resultados significativos.

Esto significa que una prueba de corrosión de 5 años no podría ser hecha en menos de 6 meses. A pesar de los innumerables estudios efectuados con otras pruebas y mejoras realizadas al ensayo de niebla salina descrito por la norma ASTM B-117, los resultados obtenidos siguen arrojando datos muy claros de gran ayuda al sector industrial y científico.

Determinando el comportamiento de los metales en atmosferas corrosivas lográndose de manera rápida y aproximada cuantificar la resistencia a la falla frente al fenómeno de la corrosión. El ensayo de niebla salina según el estándar ASTM B-117 se puede emplear:

- ✓ Si un producto requiere pasar cierta especificación.
- ✓ Si desea aumentar su credibilidad.
- ✓ Para comprender el comportamiento de cierto producto.
- ✓ En la selección de distintos tipos o espesores de recubrimiento.
- ✓ Para calificación de proceso y aceptación de calidad.

ASTM-B117 Practica estándar para la operación de niebla salina. [13]

En la norma ASTM B-117 se describen las partes, procedimientos y condiciones para crear y mantener un ambiente de niebla salina. Por consiguiente no prescribe el tipo de espécimen de prueba o periodos de exposición a ser usados para un producto específico, ni la interpretación que se le darían a los resultados.

A continuación se presentan los parámetros principales que exige la norma para la construcción del equipo:

- El aparato requerido para la exposición de la niebla salina consiste en una cámara sellada que contenga la niebla, un contenedor para almacenar la solución salina, un suministro de aire comprimido apropiadamente acondicionado (libre de aceite y partículas), uno o varios inyectores que atomizan la solución salina, apoyos para los especímenes de prueba, elementos calefactores para la cámara y medios necesarios para el control de la temperatura.
- No se permite que el condensado formado en la superficie de la tapa de la cámara caiga sobre los especímenes de prueba.
- El agua usada en la práctica deberá cumplir con el tipo IV de agua según la especificación ASTM D-1193. Esto no aplica al agua corriente de chorro.[14]
- A menos que se especifique lo contrario, los especímenes serán apoyados o suspendidos entre 15° y 30° de la vertical y preferentemente paralela a la dirección principal del flujo de la niebla en la cámara, basada sobre la superficie dominante que será probada.
- Los especímenes no se pondrán en contacto el uno con el otro o ni con otro material metálico ni con cualquier otro material capaz de actuar como un fieltro.
- Cada espécimen será colocado para permitir la circulación libre de la niebla sobre todos los especímenes.
- La solución salina de un espécimen no debe gotear sobre los otros especímenes.
- El abastecimiento de aire comprimido al inyector o inyectores para atomizar la solución deberá estar libre de aceite y suciedad, y deberá ser mantenida entre 10 psi y 25 psi.

- La temperatura en la zona de exposición de la cámara de niebla salina será mantenida en 35 °C con una tolerancia de +1.1 °C o -1.7 °C. El valor de la temperatura se debe poder ver sin que la cámara sea abierta, para evitar falsas lecturas.
- Se deben colocar al menos dos colectores de niebla limpios dentro de la zona de exposición de tal forma que no caigan gotas de los especímenes o de otra fuente, dentro del área de colección. Los colectores deben ser colocados en la proximidad de los especímenes de prueba, uno cercano a cualquier inyector y otro más apartado de los inyectores, la niebla deberá ser tal que para cada 80 cm² de área de recolección horizontal será colectado en cada uno de 1.0 ml a 2.0 ml de la solución por hora basada en un promedio de funcionamiento de la cámara de al menos 16 horas. La concentración de cloruro de sodio de la solución colectada será 5 ± 1 % de peso. El pH de la solución colectada será de 6.5 a 7.2.
- El inyector o los inyectores deben ser dirigidos de tal manera que la niebla sea dispersa de forma que ninguna partícula pulverizada impregne directamente a los especímenes de prueba.
- Se debe cuidar que en la línea de solución que alimenta las boquillas, tengan filtros adecuados para evitar que se obstruyan.
- La cámara debe estar construida de forma que durante las pruebas permanezca sellada, para que no se afecten otros equipos y muebles con la niebla.
- El flujo de aire hacia las boquillas debe permanecer constante durante toda la prueba, a excepción que interrupciones cortas esporádicas para inspeccionar, reajustar o quitar especímenes de prueba, comprobar y rellenar la solución en el contenedor.

2.3. Corrosión Galvánica.

Puesto que la mayoría de los fenómenos de corrosión metálica involucran reacciones electroquímicas, es importante entender los principios de la operación de un par galvánico electroquímico. Una pila galvánica macroscópica puede construirse con electrodos metálicos distintos, cada uno inmerso en una disolución que contenga sus propios iones. La figura 2.5 muestra una pila galvánica de este tipo, que tiene un electrodo de zinc inmerso en una disolución 1M de iones Zn^{+2} y otro de cobre inmerso en una disolución 1M de iones Cu^{+2} , ambas disoluciones a 25°C. Las dos disoluciones están separadas por una pared porosa para impedir que se mezclen y los electrodos están conectados exteriormente por un cable aplicado a un interruptor y un voltímetro. Al cerrar el interruptor, los electrones fluyen desde el electrodo de zinc hasta el de cobre a través del cable externo y el voltímetro señala un voltaje de -1.10 V.

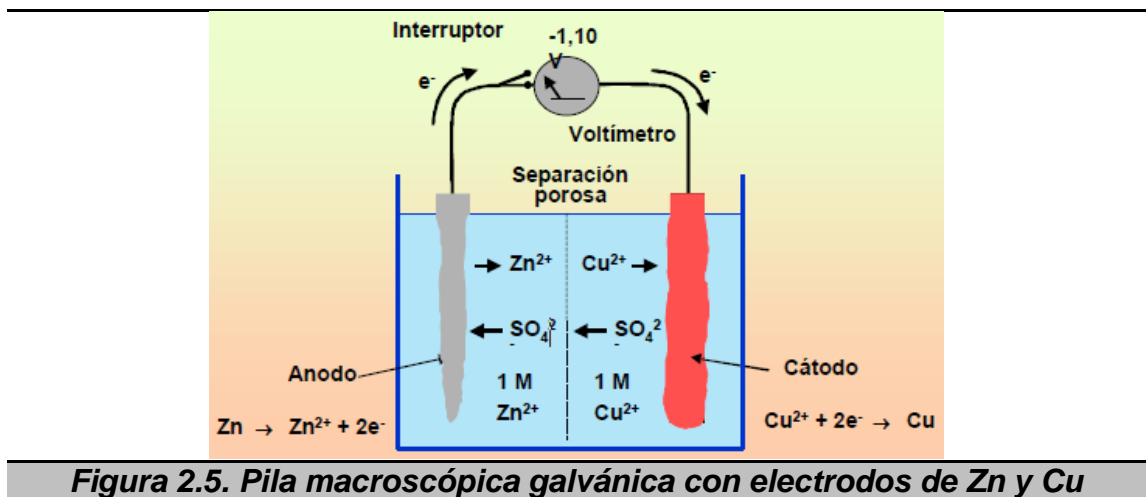
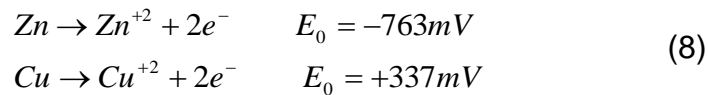


Figura 2.5. Pila macroscópica galvánica con electrodos de Zn y Cu

En las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la pila galvánica para dos metales, cada uno inmerso en una disolución 1 M de sus propios iones, el electrodo que tiene el potencial de oxidación más negativo será el electrodo en el que se produce la oxidación.

La reacción de reducción tendrá lugar en el electrodo de potencial más positivo. Por tanto para la pila galvánica Zn-Cu de la figura 2.5, el electrodo de cinc será oxidado a iones Zn^{+2} y los iones Cu^{+2} serán reducidos a Cu en el electrodo de cobre.

Para calcular el potencial electroquímico de la pila galvánica Zn-Cu se escribe las semirreacciones de oxidación para el zinc y el cobre, y su valor de potencial.



La semirreacción del Zn exhibe un potencial más negativo (-763 mV contra + 337 mV para el Cu). Por tanto el electrodo de Zn se oxidará a iones Zn^{+2} y los iones Cu^{+2} se reducirán a Cu en el electrodo de cobre. El potencial electroquímico total se obtiene sumando el potencial de la semirreacción del zinc al potencial de semirreacción del cobre.

Debe hacerse observar que el signo del potencial de oxidación de la semirreacción ha de ser cambiado a la polaridad opuesta cuando la semirreacción se escribe como una reacción de reducción.

En una pila galvánica, llamamos ánodo al electrodo que se oxida y cátodo al lugar donde tiene lugar la reducción. En el ánodo se producen electrones e iones metálicos y como los electrones permanecen en el electrodo metálico, al ánodo se le asigna polaridad negativa. En el cátodo se consumen electrones por lo que se le asigna polaridad positiva.

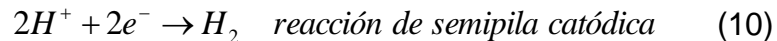
Consideremos una pila galvánica en la que los electrodos de hierro y cobre están inmersos en una disolución acuosa de electrolito ácido en la que inicialmente no existen iones metálicos. El potencial estándar de oxidación del electrodo de hierro es -440 mV y del cobre es +337 mV.

Por tanto, en este par el hierro será el ánodo y el oxidante pues tiene el potencial de oxidación más negativo. La semirreacción en el ánodo de hierro será



Ya que en el electrolito no hay iones cobre que puedan ser reducidos a átomos de cobre en la reacción catódica, los iones hidrogeno en la disolución ácida serán reducidos a átomos de hidrógeno y consecuentemente se combinarán para formar moléculas diatómicas de hidrogeno gas (H_2).

La reacción total en el cátodo será por tanto:



Además, si el electrolito también contiene un agente oxidante, la reacción catódica se convertirá en:



Si el electrolito es neutro o básico y se encuentra presente el oxígeno, las moléculas de oxígeno y agua reaccionarán para formar iones hidroxilo y la reacción en el cátodo será:



La tabla III muestra las cuatro reacciones más comunes que tienen lugar en las pilas galvánicas con disoluciones acuosas.

Existen muchos casos de corrosión galvánica, por ejemplo, los recubrimientos galvanizados en los cuales el miembro más reactivo del par (zinc), se usa deliberadamente como un ánodo de sacrificio, para proteger al otro metal. En el caso común del acero o alambre galvanizado, el acero se recubre con zinc, ya sea sumergiéndolo en zinc fundido o por electro deposición.

Tabla III Reacciones típicas de pilas galvánicas en disoluciones acuosas

Reacción del cátodo	Ejemplo
1. Deposición metálica $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución acuosa con iones Cu^{2+} ; $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
2. Desprendimiento de hidrogeno $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución ácida sin la presencia de iones cobre.
3. Reducción de oxígeno (soluciones acidas) $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución ácida oxidante sin la presencia de iones cobre.
4. Reducción de oxígeno (soluciones neutras o básicas) $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Pareja galvánica Fe-Cu en solución alcalina o neutra sin la presencia de iones cobre.

Como Protege el Zinc al Acero.

Los recubrimientos metálicos protegen al acero de dos maneras:

- Como la pintura, proveen una barrera de protección, y
- Protección galvánica en la mayoría de los casos.

Barrera de Protección.

El mecanismo principal por el cual los recubrimientos galvanizados protegen al acero, es brindando una barrera impermeable que no permite el contacto de la humedad con el acero, y como no hay humedad (electrolito) no hay corrosión.

La naturaleza del proceso de galvanizado asegura que el recubrimiento metálico de zinc tiene una excelente adherencia y resistencia a la corrosión y a la abrasión.

Los recubrimientos galvanizados no se degradaran (la grieta, la ampollas y la piel) como los otros recubrimientos de barrera como la pintura. Sin embargo, el zinc es un material reactivo y corroerá y erosionará lentamente. Por esta razón, la protección ofrecida por el recubrimiento galvanizado es proporcional a su espesor y a la velocidad de corrosión. Por lo tanto, es importante comprender el mecanismo de corrosión del zinc y que factores afectan la velocidad.

El acero galvanizado expuesto recientemente reacciona con la atmósfera formando una serie de productos de corrosión del zinc. En el aire, el zinc recién expuesto reacciona con el oxígeno formando una capa muy delgada de óxido de zinc. Cuando hay humedad presente, el zinc reacciona con el agua, dando como resultado la formación de hidróxido de zinc. El producto final de la corrosión es el carbonato de zinc, que se forma del hidróxido que ha reaccionado con el dióxido de carbono del aire. El carbonato de zinc es una capa delgada, tenaz y estable (insoluble en agua) que brinda protección al zinc subyacente, y es la razón principal de su baja velocidad de corrosión en la mayoría de ambientes.

Otros recubrimientos metálicos, como el aluminio, también brindan una buena barrera de protección para las panchas de acero. ¿Cuál es el caso con el aluminio? Similar al acero y al zinc, el aluminio reacciona en el aire formando una capa de óxido en la superficie. Sin embargo, opuesto al comportamiento del óxido de hierro, y similar a lo que sucede con el zinc, la capa de óxido de aluminio que se forma no se desprende y se mantiene intacta, adhiriéndose herméticamente la capa sobre la superficie de aluminio. Al prevenir la exposición del aluminio fresco al aire y a la humedad, la capa intacta evita la corrosión en el aluminio subyacente. Los restos de óxido se mantienen como una capa sólida no corrosiva. [24]

Protección Galvánica.

El Segundo mecanismo de protección es la habilidad del zinc para proteger galvánicamente al acero.

Cuando el acero base es expuesto, como en un borde cortado o una rayadura, el acero es católicamente protegido por el recubrimiento de zinc. Esto ocurre porque el zinc es más electronegativo (más reactivo) que el acero en la serie galvánica (ver tabla II).

En la práctica, esto significa que el recubrimiento de zinc no será dañado por la herrumbre del acero porque el acero adyacente al recubrimiento de zinc no puede corroerse. Cualquier exposición del acero subyacente, debido a daño severo del recubrimiento o corte en el borde, no terminará en corrosión del acero hasta que zinc contiguo o adyacente sea consumido. A menos que áreas relativamente grandes de acero son expuestas, habrá un efecto mínimo en la vida útil del recubrimiento. La distancia en la cual la protección galvanice del zinc es efectiva, depende del ambiente. Cuando está completa y continuamente humedecido, especialmente por un electrolito fuerte, como por ejemplo agua de mar, las zonas relativamente grandes de acero desnudo serán protegidas mientras que el zinc esté presente.

En el aire, donde el electrolito es superficial o está presente en forma discontinua (como la lluvia o rocío), áreas pequeñas del acero puro son protegidas. La "fuerza de desprendimiento" es nominalmente de 3.2 mm (0.125 pulgadas), aunque esto puede variar significativamente con el tipo de atmósfera.

Si el recubrimiento se consume. ¿Por qué usarlo? En el caso del zinc, la velocidad de corrosión a la que es sometido mientras protege al acero, es considerablemente más baja que la del acero (al menos por un factor de 10). De esta manera, un recubrimiento de zinc puede proteger al acero por mucho tiempo.

Por ejemplo, en una atmósfera rural, donde el número y la concentración de contaminantes en el aire es baja, el zinc se puede corroerse a una velocidad 1.0 mm/año (0.04 mil/año), mientras que el acero de bajo carbono, en el mismo ambiente, puede ser corroído a una velocidad 10 veces más alta (10 mm/año o 0.4 mil/año), o incluso superior.

La razón principal de la baja velocidad de corrosión del zinc frente a la velocidad del acero, es que el zinc forma una capa protectora y adherente de óxido/carbonato sobre la superficie, similar a la película de óxido en la superficie del aluminio. Esta capa ayuda a prevenir el contacto entre el ambiente y el zinc puro, y la velocidad de corrosión se mantiene baja. Recuerde que el acero típicamente no forma una capa protectora, cuando la capa de óxido se agrieta o se quiebra, exponiendo el hierro puro al ambiente.

La capa que se forma en la superficie del zinc no es tan protectora como la capa de óxido de aluminio en la superficie de aluminio metálico. Una razón es que el óxido/carbonato de zinc es susceptible a la disolución si es que la humedad es suficientemente ácida. Esto es bueno y malo. Es bueno en el caso de que la capa de óxido fuese totalmente protectora, el zinc ya no brindaría protección galvánica a las zonas expuestas del acero. La corrosión del acero se producirá en los rasguños y otras superficies expuestas. El inconveniente es que la capa de óxidos de protección en una plancha galvanizada, es que el recubrimiento si se corroe y es consumido eventualmente.

Vida del Recubrimiento Galvanizado en Diferentes Ambientes.

El recubrimiento galvanizado protege al acero:

- 1º. Por dos mecanismos –barrera de protección y protección galvánica,
- 2º. Por una velocidad lineal de corrosión para un ambiente específico, y
- 3º. Para diferentes periodos de tiempo dependiendo del ambiente específico.

¿Cuál es la vida del producto en una determinada aplicación?

La respuesta es muy compleja. Hay libros escritos sobre estos temas. Dos referencias excelentes son [15] y [16].

La siguiente tabla contiene una pequeña cantidad de datos recopilado en el libro por Frank Porter.

Tabla IV Datos recopilados en el libro [15] por Frank Porter			
Localidad / Tipo de Ambiente			Velocidad de Corrosión, mm/año para 5 años
State College, PA	/	rural	1.0
South Bend, In	/	semi-rural	1.9
Middletown, OH	/	semi-industrial	1.3
Kearny, NJ	/	industrial-urban	4.5
Kure Beach, NC	/	marine	1.1
Daytona Beach, FL	/	marine	1.8
Montreal, Quebec	/	industrial-marine	3.5
Esquimalt, BC	/	rural-marine	0.5
Sheffield, Great Britain	/	industrial	5.1

Estos datos son para exposición en la atmósfera. Hay muchas otras aplicaciones para planchas galvanizadas en las que la velocidad de corrosión puede ser diferente. Estas incluyen: contacto con agua, enterrado en suelos, en contacto con concreto, zonas protegidas en construcciones como aleros, conductos dentro de las construcciones, etc. Para cada una de estas y otras aplicaciones, el comportamiento frente a la corrosión depende de muchos aspectos específicos de la aplicación.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este estudio, que busca proponer un mecanismo de corrosión para tres sistemas de acero galvanizado y pintado evaluados a través de pruebas aceleradas y técnicas electroquímicas, se estableció la siguiente metodología experimental. (Figura 3.10)

3.1. Material.

El material de estudio es un acero de bajo carbono AISI 1008 provisto de dos sistemas de protección a la corrosión, un recubrimiento metálico y un recubrimiento orgánico. En base a esto se tienen tres sistemas, (ver figura 3.1):

- **A** capa de galvanizado (G90 Z275) y capa de pintura poliéster siliconizado en color rojo.
- **B** capa de galvanizado (G60 Z180) y dos capa de pintura poliéster en color blanco.
- **C** capa de galvanizado (G90 Z275) y capa de pintura poliéster siliconizado en color arena.

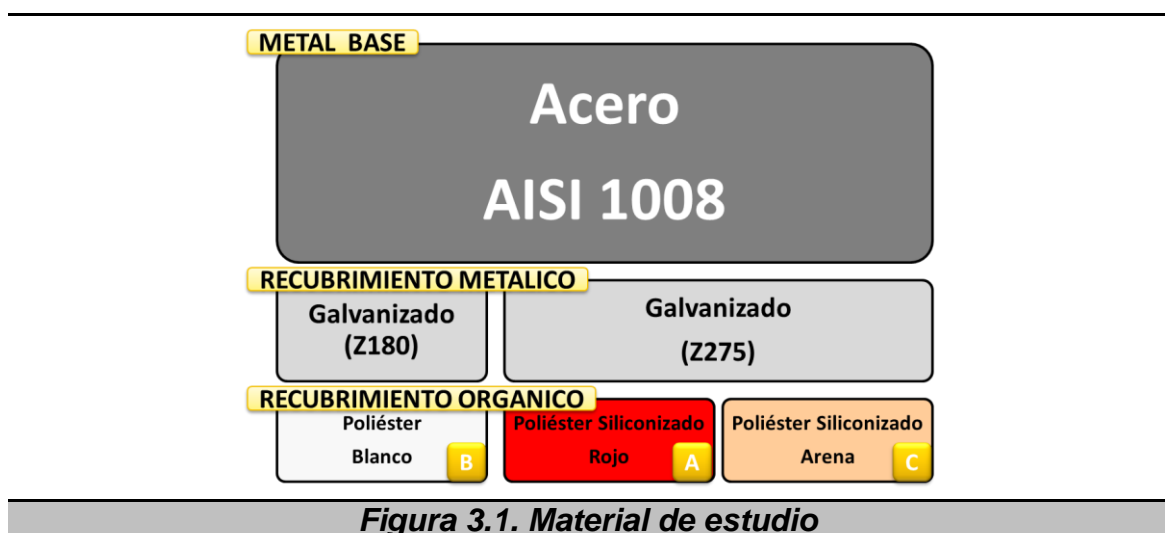


Figura 3.1. Material de estudio

3.2. Prueba Acelerada.

El método de prueba se realizó de acuerdo a la Norma ASTM B-117. Está específica una exposición continua en niebla salina (atmósfera a base de NaCl al 5%) a 35°C. [25]

3.2.1. Preparación de las muestras.

Las muestras se cortaron en hojas de 10x15 cm y se encintaron los cantos para evitar que la corrosión se iniciara ahí.

3.2.2. Pruebas de evaluación.

Para cumplir con los objetivos se realizaron las siguientes evaluaciones:

1. Adherencia inicial y final, en base a la norma ASTM D-3359. [26]
2. Porcentaje (%) de herrumbre, en base a la norma ASTM D-610. [27]
3. Porcentaje (%) de ampollamiento, en base a la norma ASTM D-714. [28]
4. Resistencia al rayado, en base a la norma ASTM D-1654. [29]

3.2.2.1. Medición de la Adherencia.

Este método de prueba cubre la metodología para la determinación de la adherencia de películas de recubrimientos a sustratos metálicos, mediante una cinta adhesiva sensible a la presión sobre cortes hechos en dicho recubrimiento.

Equipo:

Herramienta de corte: Navaja para afeitar, escalpelo, cuchillo o cualquier otro dispositivo de corte. Es de primordial importancia que el filo de la herramienta se encuentre en buenas condiciones.

Cinta adhesiva: Cinta adhesiva de 25 mm semitransparente y sensible a la presión.

Borrador: Se puede utilizar el borrador de un lápiz.

Método de Prueba A: Corte en “X”.



Figura 3.2. Equipo para método de prueba A, corte en X

Procedimiento:

Realizar dos cortes en la película de recubrimiento, cada uno de aproximadamente 40 mm de longitud, que se intercepten cerca de la mitad de cada una. Estas dos líneas deben de presentar un ángulo entre ellas de 30° a 45°. Cuando se hagan las incisiones, utilizar una regla para hacer el corte hasta el sustrato y con solo movimiento de la herramienta de corte. Inspeccionar la incisión por reflexión de la luz en el metal del sustrato con la finalidad de asegurar que se ha penetrado en su totalidad la película de recubrimiento. Colocar la cinta suavemente en el área de incisión con el dedo y posteriormente frotar firmemente con el borrador del lápiz. Dentro de un rango de tiempo de 90 ± 30 segundos después de aplicar la cinta, remover rápidamente la cinta, agarrando el extremo libre con una inclinación tan cerca como sea posible de 180°. Inspeccionar el área del corte en X para comprobar la cantidad de recubrimiento removido del sustrato o algún recubrimiento inferior.

Y calificar la adhesión de acuerdo a la siguiente escala:

- 5A.- Ninguna peladura o retiro.
- 4A.- Trazas de peladura o retiro a lo largo de la incisión o en la intersección.
- 3A.- Retiro dentado a lo largo de incisiones hasta 3.2 mm de cualquier lado.
- 2A.- Retiro dentado a lo largo de la mayoría de incisiones hasta 3.2 mm de cualquier lado.
- 1A.- Remoción de la mayoría del área de la X bajo la cinta.
- 0A.- Remoción más allá del área de la cinta.

Método de Prueba B: Cortes Cruzados.



Figura 3.3. Equipo para método de prueba B, cortes cruzados

Procedimiento:

Para recubrimientos que tengan un espesor de película seca, entre 50 μm y 125 μm , el espacio de separación entre los cortes debe ser de 2 mm y se hacen un total de seis líneas. Los cortes se hacen con una longitud de 20 mm. El corte se debe hacer de un solo movimiento de la herramienta de corte y con la presión suficiente para que la herramienta alcance hasta el sustrato. Realizar los demás cortes a 90 grados y centrados de los cortes originales. Colocar la cinta suavemente en el área de incisión con el dedo y posteriormente frotar firmemente con el borrador del lápiz. Dentro de un rango de tiempo de 90 ± 30 segundos después de aplicar la cinta, remover rápidamente la cinta, agarrando el extremo libre con una inclinación tan cerca como sea posible de 180° . Inspeccionar el área de mallado y verificar la cantidad de recubrimiento removido empleando una lupa iluminada.

Calificar la adhesión de acuerdo con la siguiente escala:

- 5B.- Los bordes de los cortes son completamente suaves; ninguno de los cuadros del mallado se ha desprendido.
- 4B.- Pequeñas hojuelas del recubrimiento se han desprendido en las intersecciones; menos del 5% del área de ha desprendido.
- 3B.- Pequeñas hojuelas del recubrimiento se han desprendido a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada del mallado es de 5 al 15 %.
- 2B.- El recubrimiento presenta hojuelas a lo largo de los bordes y en parte de los cuadrados. El área del mallado afectada se encuentra entre 15 y 35 %.
- 1B.- El recubrimiento presenta a lo largo de los bordes de corte hojuelas y se desprendieron grandes trozos en forma de cinta de recubrimiento, algunos cuadrados se han separado. El área del mallado afectada se encuentra entre 35 y 65%.
- 0B.- Se presentan hojuelas y escamas de separación peores que el grado 1.


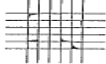


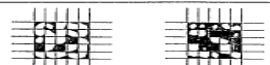
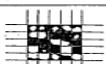
CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figura 3.4. Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión método B

3.2.2.2. Evaluación del Grado de Herrumbre.

Este método de prueba cubre la evolución del grado de herrumbre en superficies de acero pintadas usando estándares visuales. Los estándares visuales son desarrollados en cooperación con The Steel Structures Painting Coucil (SSPC). El grado de herrumbre es evaluado empleando una escala de cero a diez basándose en el porcentaje visible de herrumbre superficial. La distribución de herrumbre es clasificada en mancha de herrumbre, herrumbre generalizada, herrumbre puntual y herrumbre híbrida.

Procedimiento:

Asignar una clasificación de herrumbre empleando el grado de herrumbre de seguido por el tipo de distribución de herrumbre empleando las definiciones de la tabla V.

Tabla V Escala y Descripción de Clasificación de Herrumbre				
Grado de Herrumbre	Porcentaje de Herrumbre Superficial	Patrón Visual		
		Manchado	General	Puntual
10	Menor o igual a 0,01%	No Aplica		
9	Mayor que 0,01% y hasta 0,03%	9-S	9-G	9-P
8	Mayor que 0,03% y hasta 0,1%	8-S	8-G	8-P
7	Mayor que 0,1% y hasta 0,3%	7-S	7-G	7-P
6	Mayor que 0,3% y hasta 1,0%	6-S	6-G	6-P
5	Mayor que 1,0% y hasta 3,0%	5-S	5-G	5-P
4	Mayor que 3,0% y hasta 10,0%	4-S	4-G	4-P
3	Mayor que 10,0% y hasta 16,0%	3-S	3-G	3-P
2	Mayor que 16,0% y hasta 33,0%	2-S	2-G	2-P
1	Mayor que 33,0% y hasta 50,0%	1-S	1-G	1-P
0	Mayor que 50,0%	No Aplica		

3.2.2.3. Evaluación del Grado de Ampollamiento.

Este método de prueba emplea referencias fotográficas para evaluar el grado de ampollamiento que se pueda desarrollar cuando los sistemas de pintura están sujetos a condiciones en los cuales ocurrirá ampollamiento.

Tamaño:

Los estándar referenciados han sido divididos en cuatro clasificaciones de tamaño en una escala numérica de 10 a 0, en la cual el No. 10 representa que no hay ampollamiento, el ampollamiento normalizado No. 8 representa el tamaño de ampolla más pequeño visto por el ojo sin ayuda visual. Los ampollamientos normalizados números 6, 4 y 2, representan tamaños progresivamente más grandes.

Frecuencia:

Los estándares referenciados han sido divididos en cuatro clasificaciones de frecuencia para cada clasificación de tamaño. La densidad puede ser clasificada como baja, mediana, media densa y densa.

3.2.2.4. Resistencia al rayado

Este método cubre el tratamiento de especímenes previamente pintados o cubiertos para pruebas de exposición atmosférica aceleradas y su subsecuente evaluación con respecto a corrosión, ampollamientos asociados con corrosión, pérdida de adherencia mediante rayado, u otra falla de película.

Clasificación de la falla (desprendimiento) de un recubrimiento orgánico, ocasionada por rayado:

Tabla VI Media representativa de la falla ocasionada por un rayado	
Milímetros desprendidos	Clasificación
0	10
De 0 a 0.5	9
De 0,5 a 1,0	8
De 1,0 a 2,0	7
De 2,0 a 3,0	6
De 3,0 a 5,0	5
De 5,0 a 7,0	4
De 7,0 a 10,0	3
De 10,0 a 13,0	2
De 13,0 a 16,0	1
De 16,0 a más	0

3.2.3. Microscopio estereoscópico.

Para el desarrollo de la evaluación de los especímenes expuestos en la cámara salina fue requerido obtener fotografías de las superficies en el área de interés por lo que se utilizó un microscopio estereoscópico.

Las fotografías obtenidas se utilizaron como apoyo en la evaluación de la adherencia, el grado de herrumbre y el grado de ampollamiento.

El microscopio estereoscópico se empleó en la medición del desprendimiento de recubrimiento en el rayado en X. Esta medición se utilizó para clasificar la resistencia al rayado.

3.2.4. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Se utilizó microscopio electrónico de barrido con el objetivo de caracterizar los materiales expuestos en la cámara de niebla salina para determinar las morfologías de ataque.

Además se identificaron los agentes corrosivos por medio del análisis dispersivo de energía de rayos X (EDAX). [30, 31, 32]

3.3. Técnicas Electroquímicas.

3.3.1. Preparación de la celda electroquímica.

Los materiales utilizados:

- Electrodo de Referencia: Plata cloruro de plata.
- Electrodo de Trabajo: A, B, C y acero galvanizado (Z180)
- Electrodo Auxiliar: Platino
- Soluciones: Agua corriente y NaCl al 5%

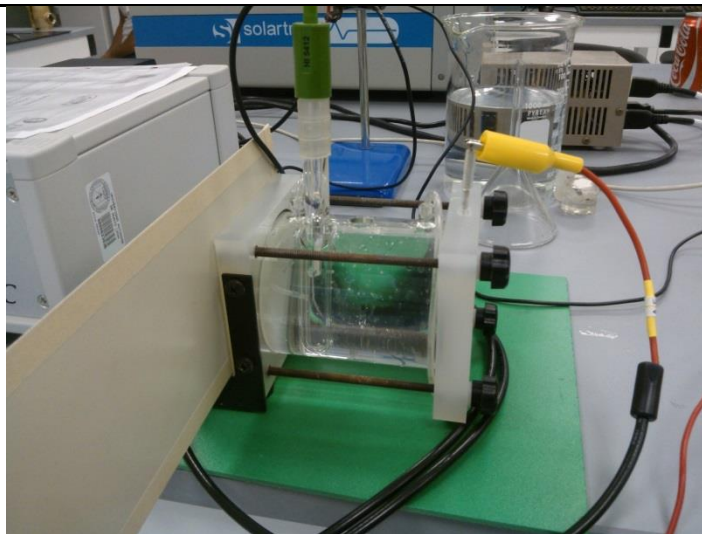


Figura 3.5. Celda electroquímica

3.3.2. Desarrollo de la prueba.

De acuerdo a la norma ASTM G-102, antes de realizar los ensayos electroquímicos, se esperó la estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}) mediante su monitoreo durante 50 min. [33]

Inmediatamente se efectuó el ensayo de resistencia a la polarización siguiendo el procedimiento que indica la norma ASTM G-59. La velocidad de barrido aplicada a la celda electroquímica fue de 60 mV / min, con un barrido de 20 mV catódicos a 20 mV anódicos con respecto a Ecorr obtenido en la estabilización. Los resultados obtenidos de corriente y potencial fueron registrados y guardados para su posterior procesamiento gráfico. [34]

Posteriormente se realizó la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica aplicando un barrido de frecuencias de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz con una amplitud del voltaje de 10 mV. Con los resultados obtenidos de impedancia y ángulo de fase, se elaboraron los correspondientes diagramas de Nyquist. [35]

La programación del equipo se efectuó con la ayuda del software ACM Instruments.

- a) Para el monitoreo de Ecorr, se usó la utilería long term potential measurement.
- b) Seguidamente se consideró una pausa de 10 minutos para la conexión del electrodo auxiliar.
- c) Con la utilería Long term – LRP sweep, se programó la prueba de resistencia a la polarización.
- d) La prueba de EIE, se programó con la utilería AC impedance, introduciendo los parámetros especificados.

Los pasos anteriores se visualizan en las figuras: 3.6, 3.7, 3.8, y 3.9.

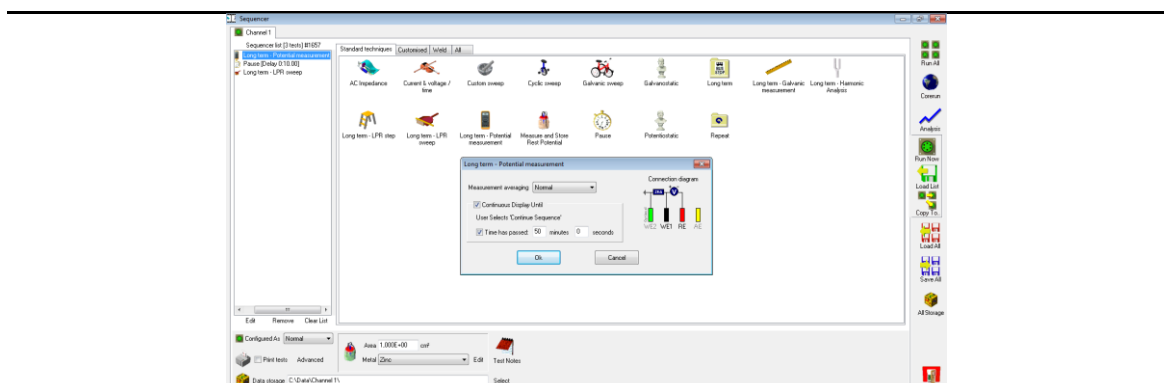


Figura 3.6. Utilería para medición del potencial

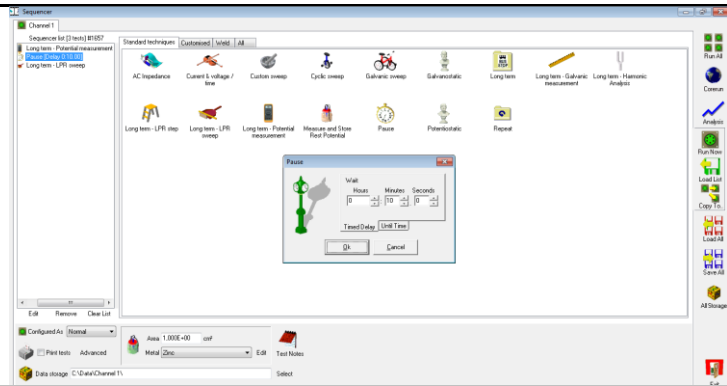


Figura 3.7. Utilería para pausa

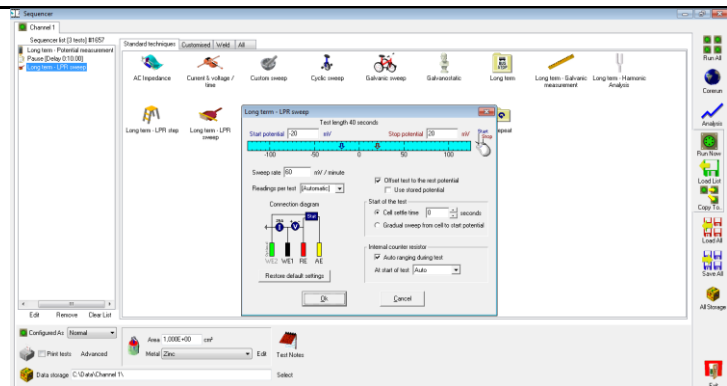


Figura 3.8. Utilería para RPL

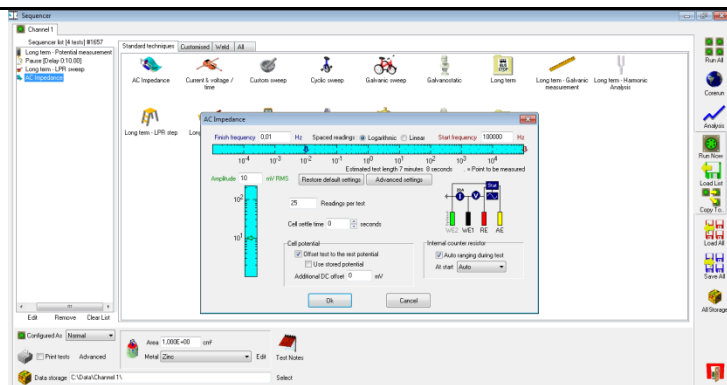
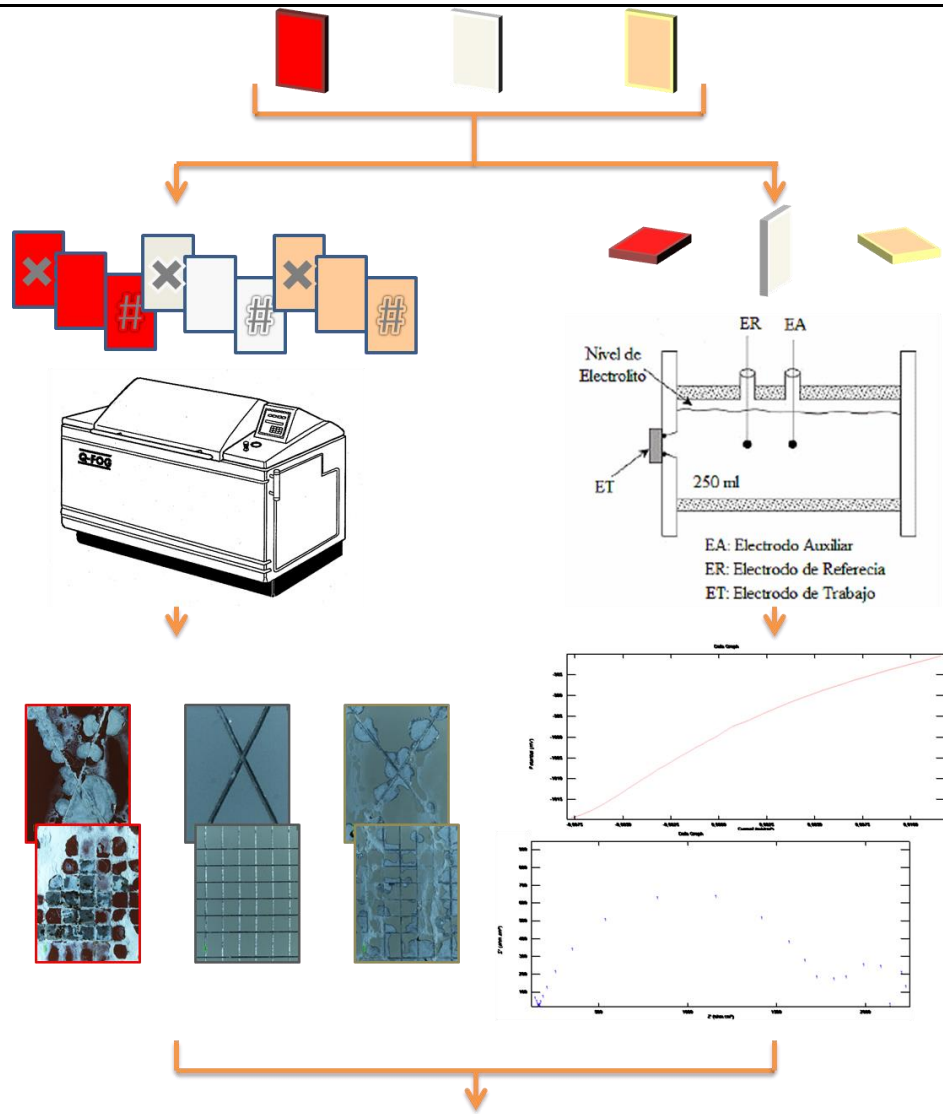


Figura 3.9. Utilería para EIE



Mecanismo de corrosión

Figura 3.10. Representación esquemática de la metodología experimental

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados y discusión de la tesis “*Caracterización del comportamiento de corrosión en pruebas aceleradas y técnicas para acero galvanizado y pintado*”.

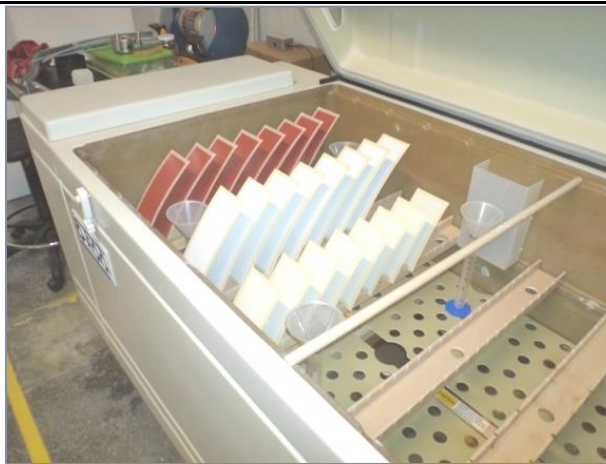


Figura 4.1. Ensayo de cámara salina

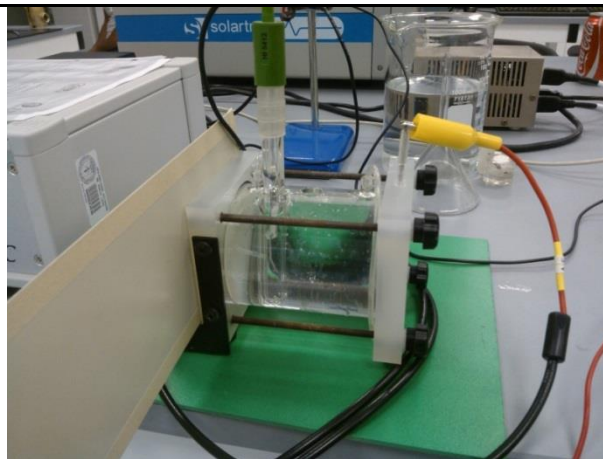
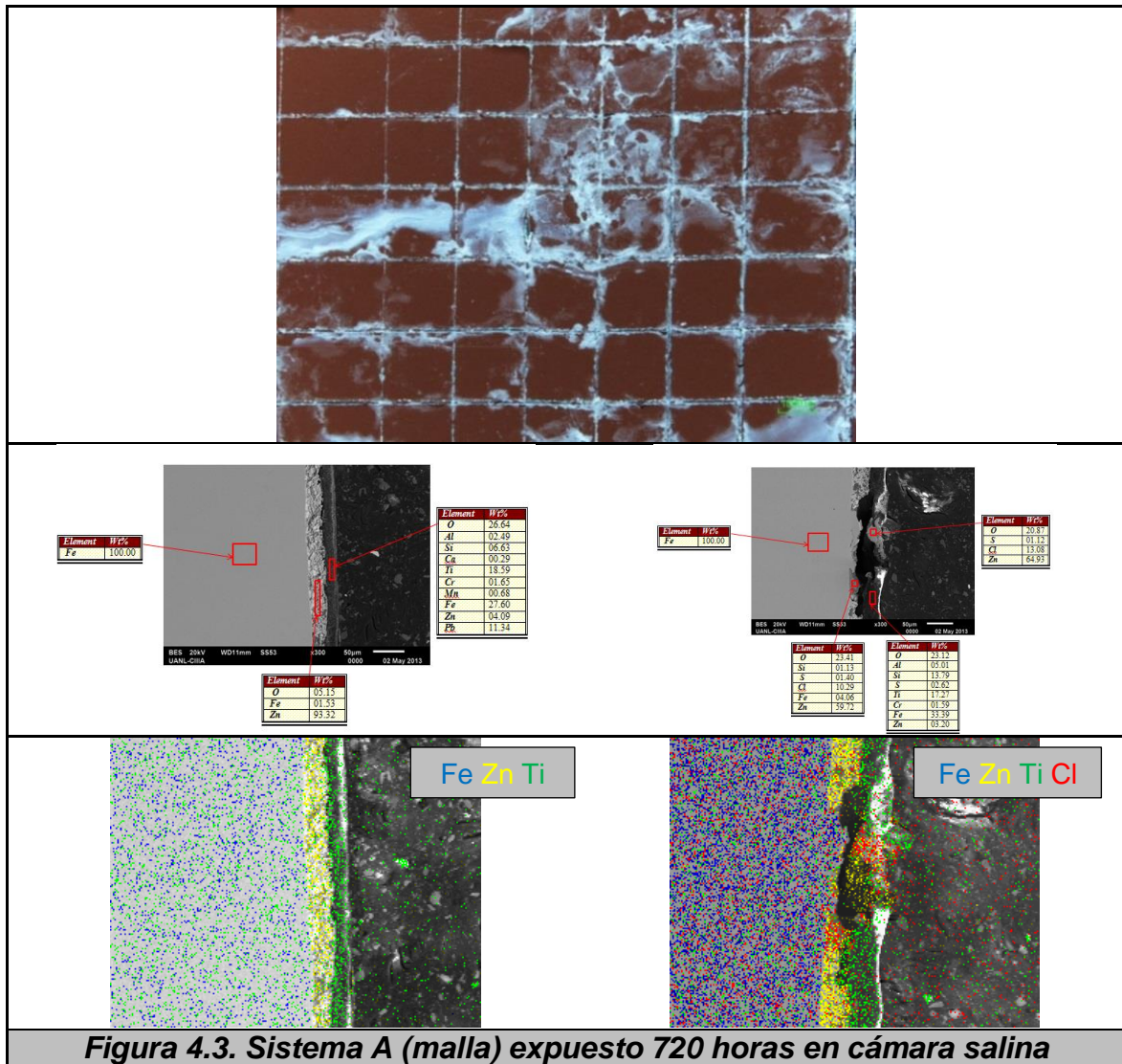


Figura 4.2. Técnicas electroquímicas

4.1. Cámara Salina.

4.1.1. Caracterización Microscópica.



En la figura 4.3 se observa la superficie de la muestra A con rayado en malla después de 720 horas de exposición, el recubrimiento orgánico permanece intacto y solo se aprecian depósitos de sal. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en la zona del rayado pero no en la zona con pintura que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

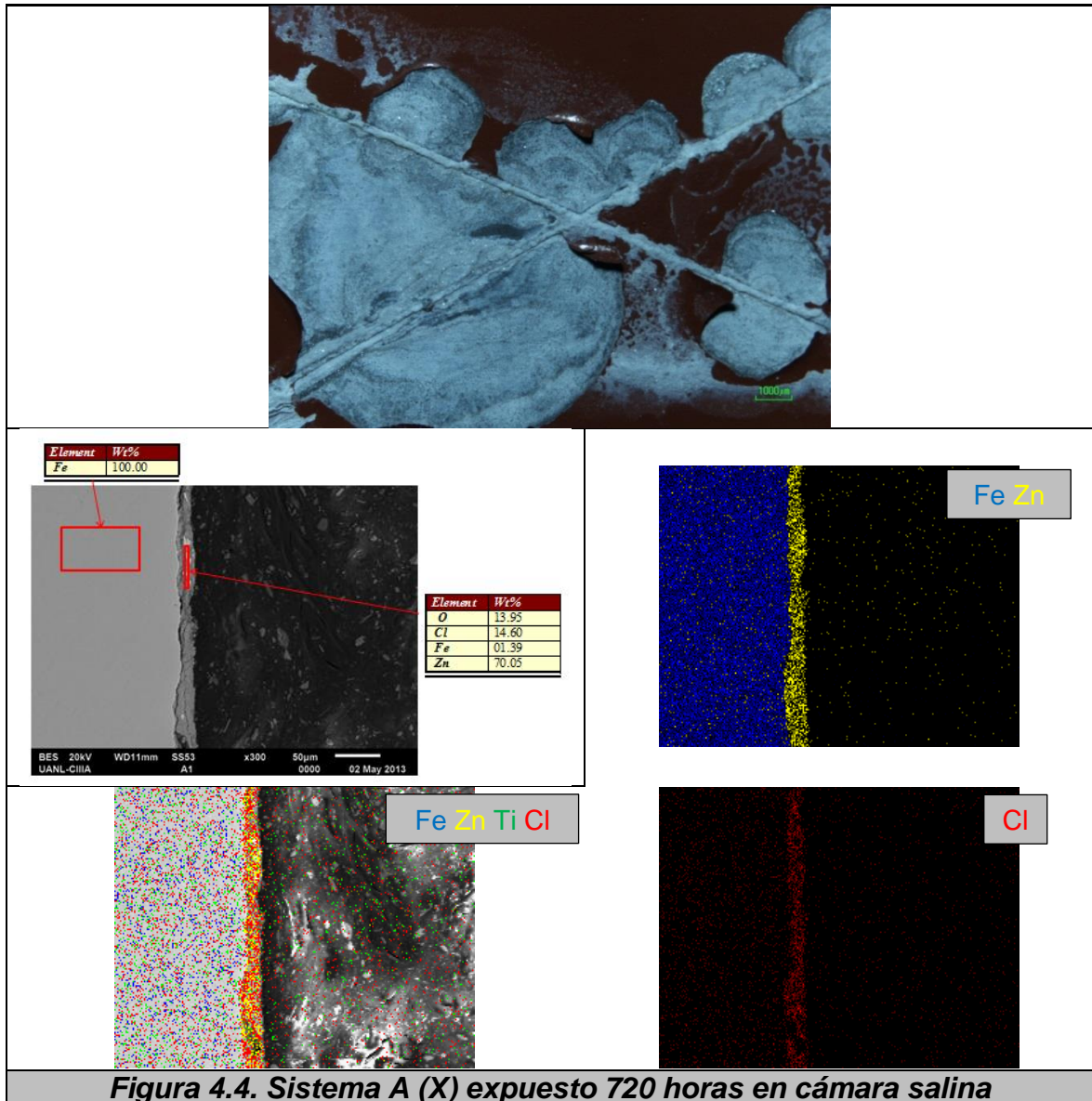


Figura 4.4. Sistema A (X) expuesto 720 horas en cámara salina

En la figura 4.4 se observa la superficie de la muestra A con rayado en X después de 720 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en las dos zonas (con y sin rayado) y la ausencia de titanio que indica el desprendimiento de la pintura, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

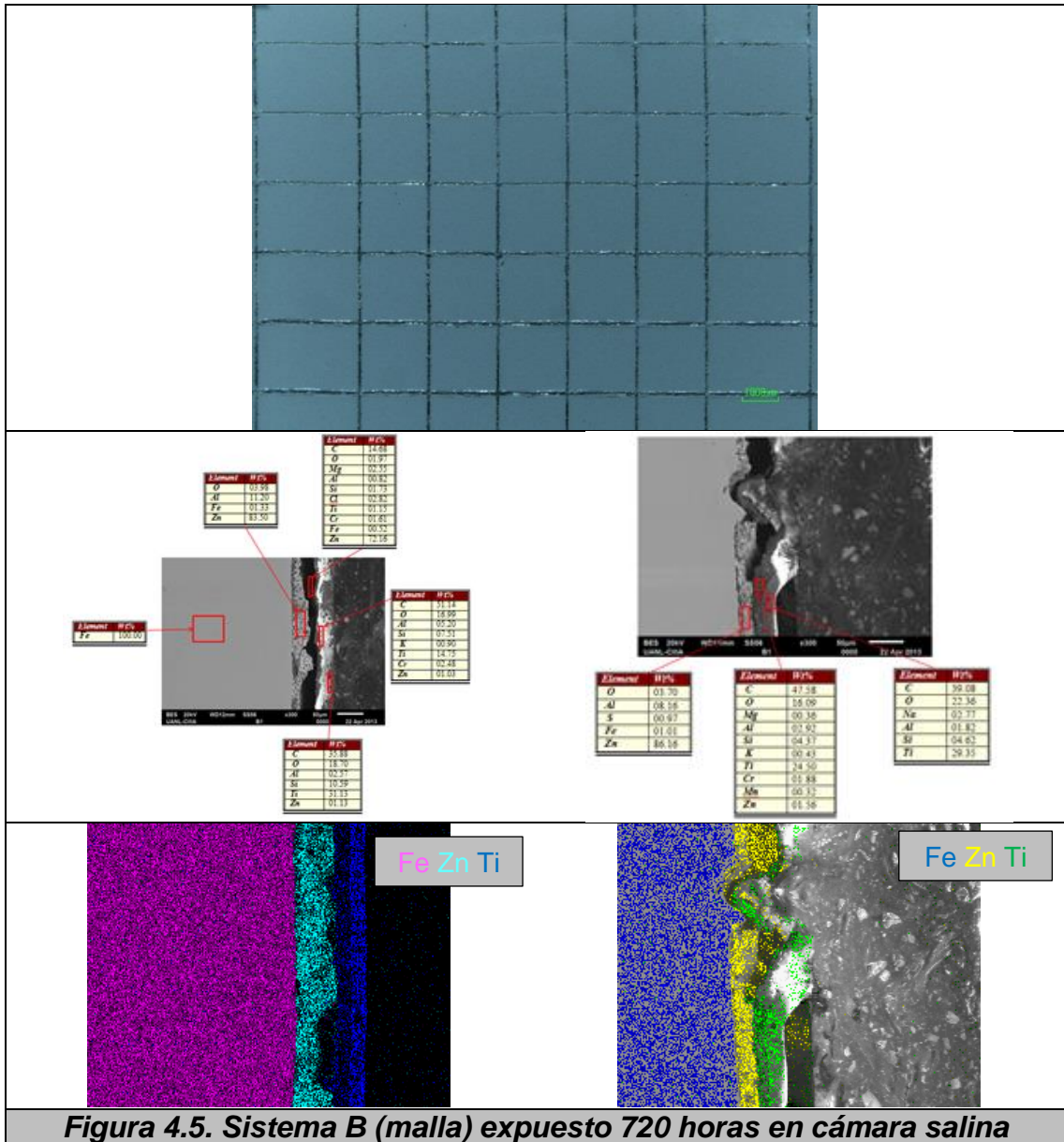


Figura 4.5. Sistema B (malla) expuesto 720 horas en cámara salina

En la figura 4.5 se observa la superficie de la muestra B con rayado en malla después de 720 horas de exposición, permanece el recubrimiento de pintura lo cual indica que el sistema no sufrió ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro tanto en la zona con rayado como sin rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos.

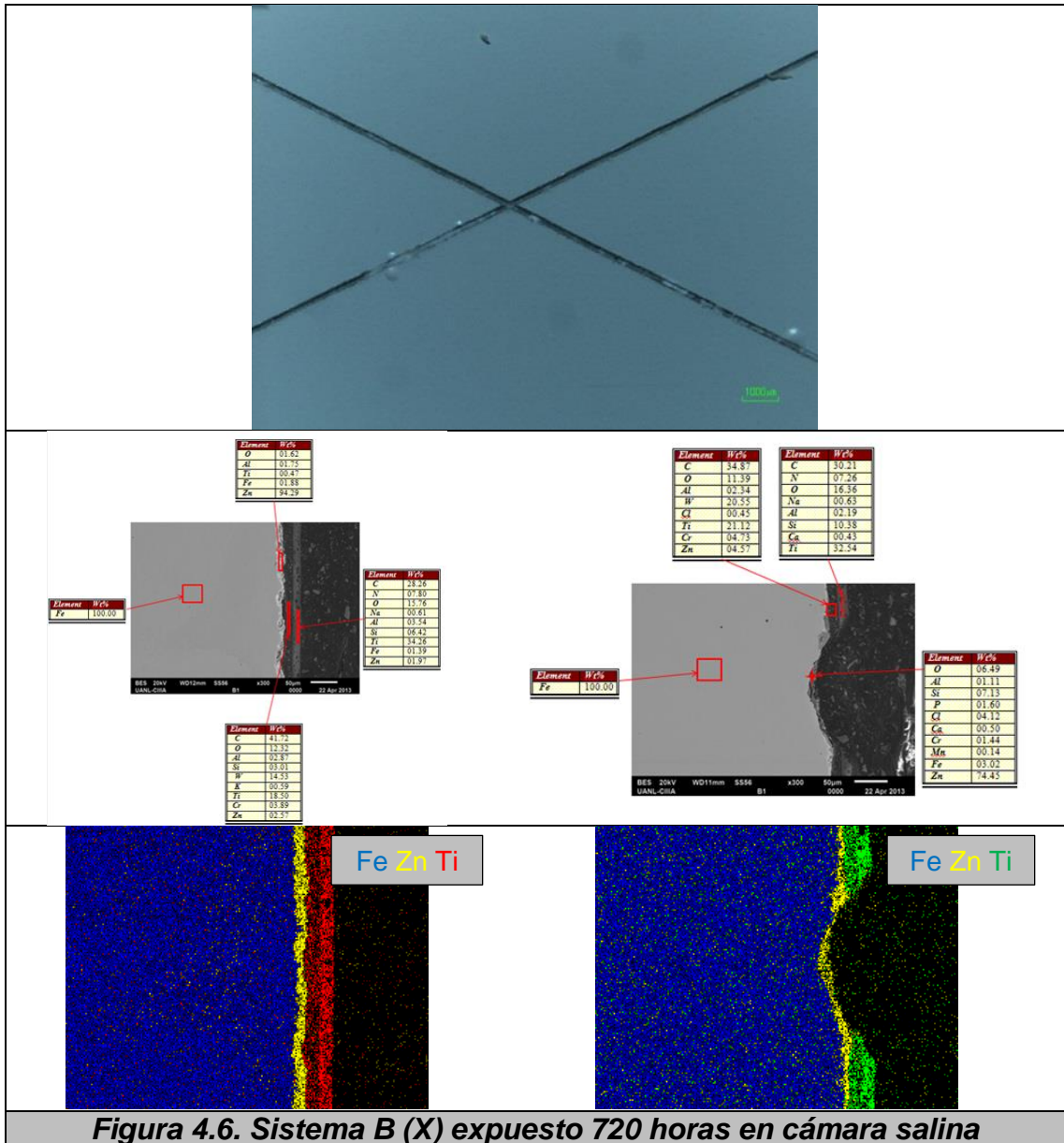


Figura 4.6. Sistema B (X) expuesto 720 horas en cámara salina

En la figura 4.6 se observa la superficie de la muestra B con rayado en X después de 720 horas de exposición, permanece el recubrimiento de pintura lo cual indica que el sistema no sufrió ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro en las zonas con rayado y sin rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además este análisis se corrobora con el mapeo de elementos.

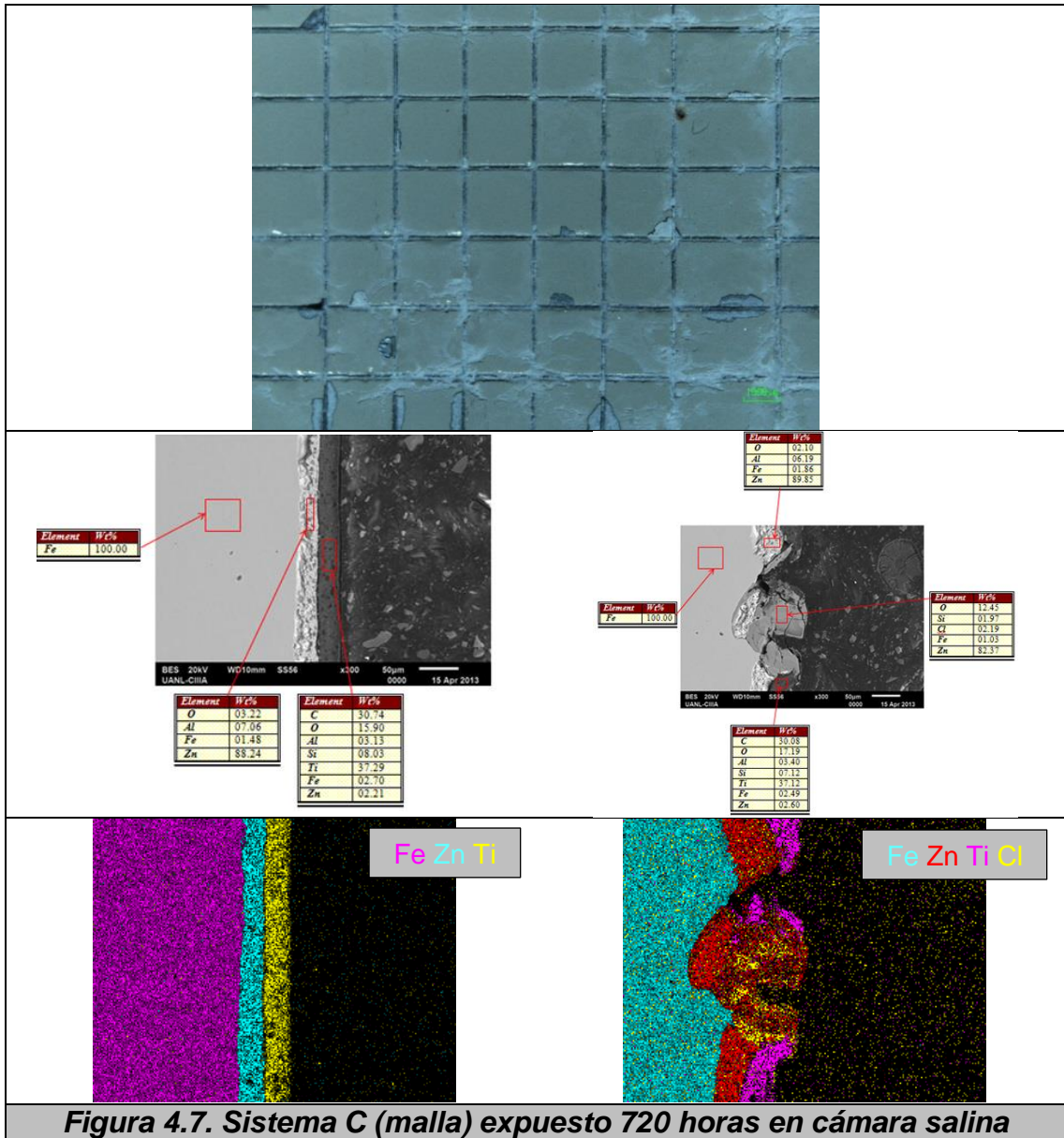


Figura 4.7. Sistema C (malla) expuesto 720 horas en cámara salina

En la figura 4.7 se observa la superficie de la muestra C con rayado en malla después de 720 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico en la mayor parte de la superficie. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro solo en la zona del rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

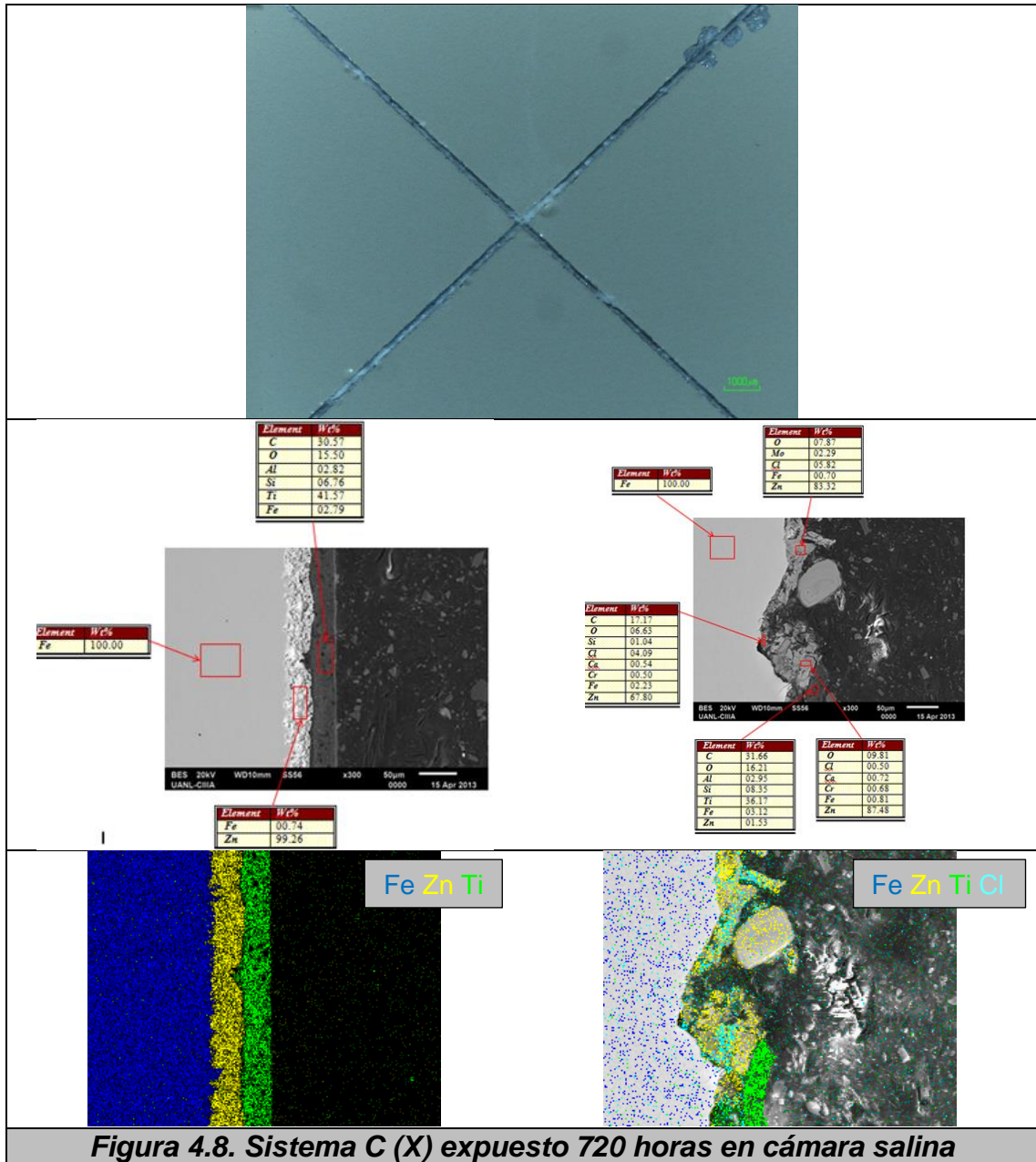


Figura 4.8. Sistema C (X) expuesto 720 horas en cámara salina

En la figura 4.8 se observa la superficie de la muestra C con rayado en X después de 720 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico en la mayor parte de la superficie. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro solo en la zona del rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

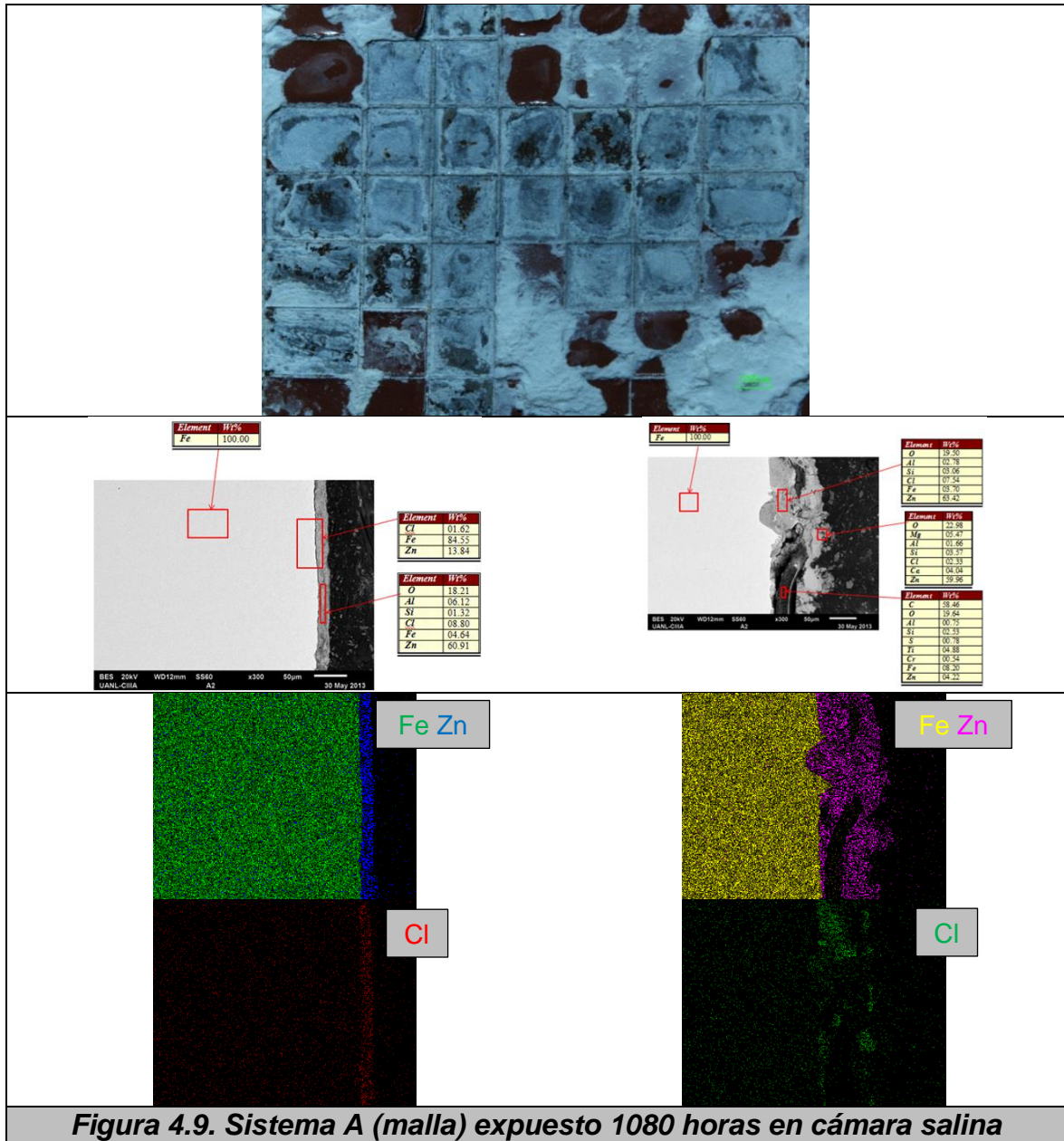
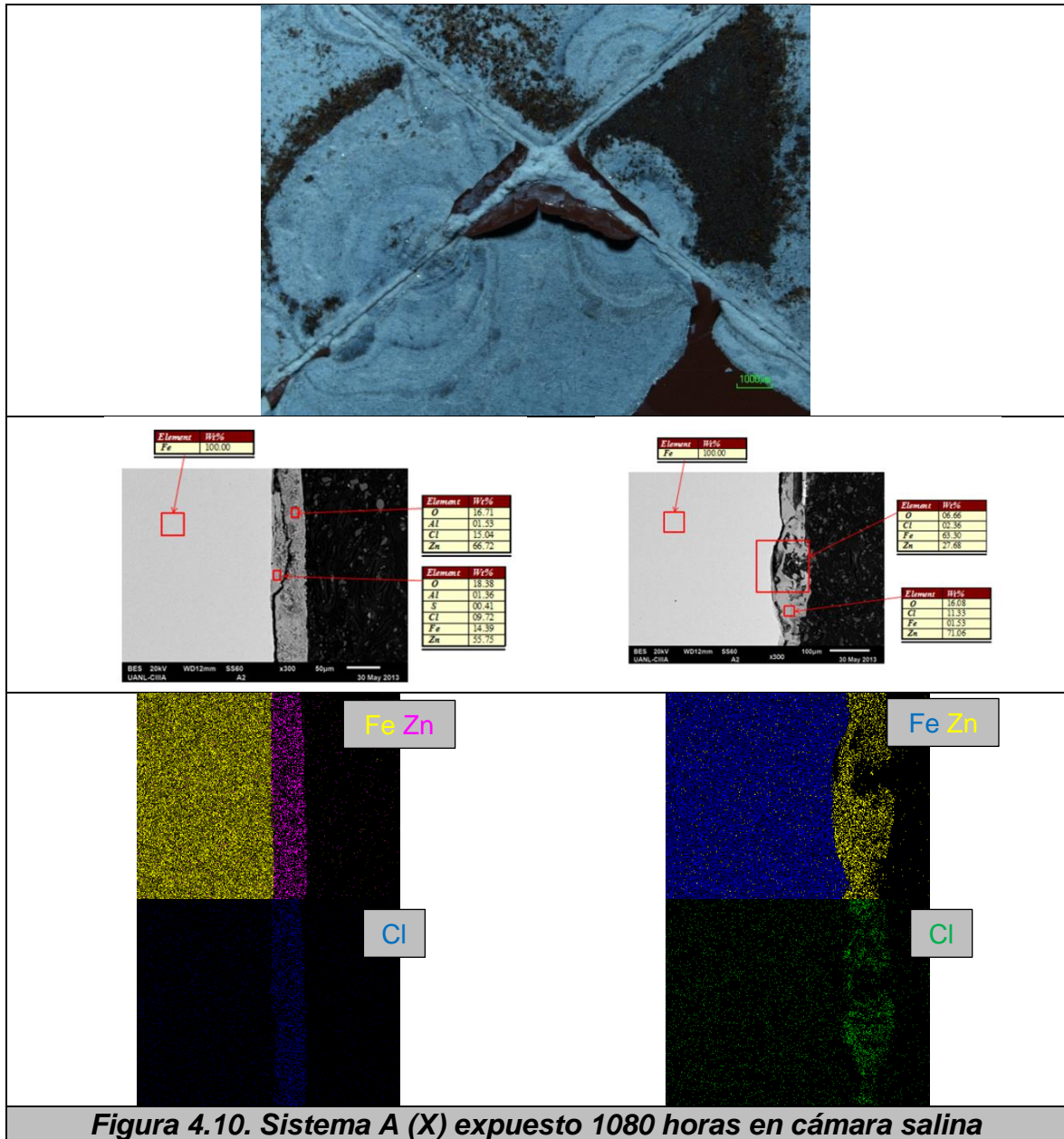


Figura 4.9. Sistema A (malla) expuesto 1080 horas en cámara salina

En la figura 4.9 se observa la superficie de la muestra A con rayado en malla después de 1080 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en las dos zonas (con y sin rayado) y la ausencia de titanio que indica el desprendimiento de la pintura, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.



En la figura 4.10 se observa la superficie de la muestra A con rayado en X después de 1080 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro tanto en la zona con rayado como sin rayado y la ausencia de titanio que indica el desprendimiento de la pintura, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

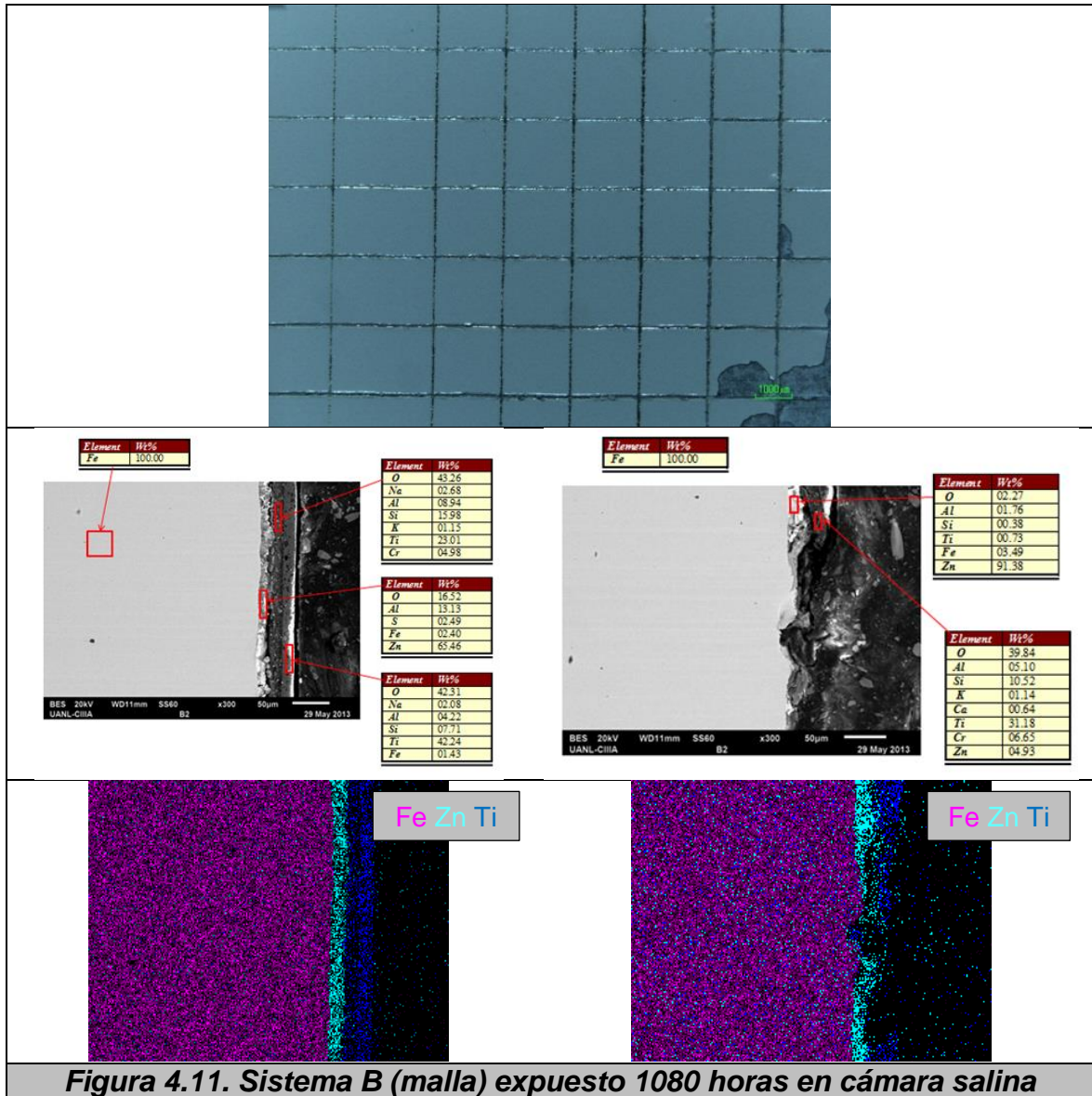


Figura 4.11. Sistema B (malla) expuesto 1080 horas en cámara salina

En la figura 4.11 se observa la superficie de la muestra B con rayado en malla después de 1080 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico lo cual indica que el sistema no sufrió ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro tanto en la zona con rayado como sin rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos.

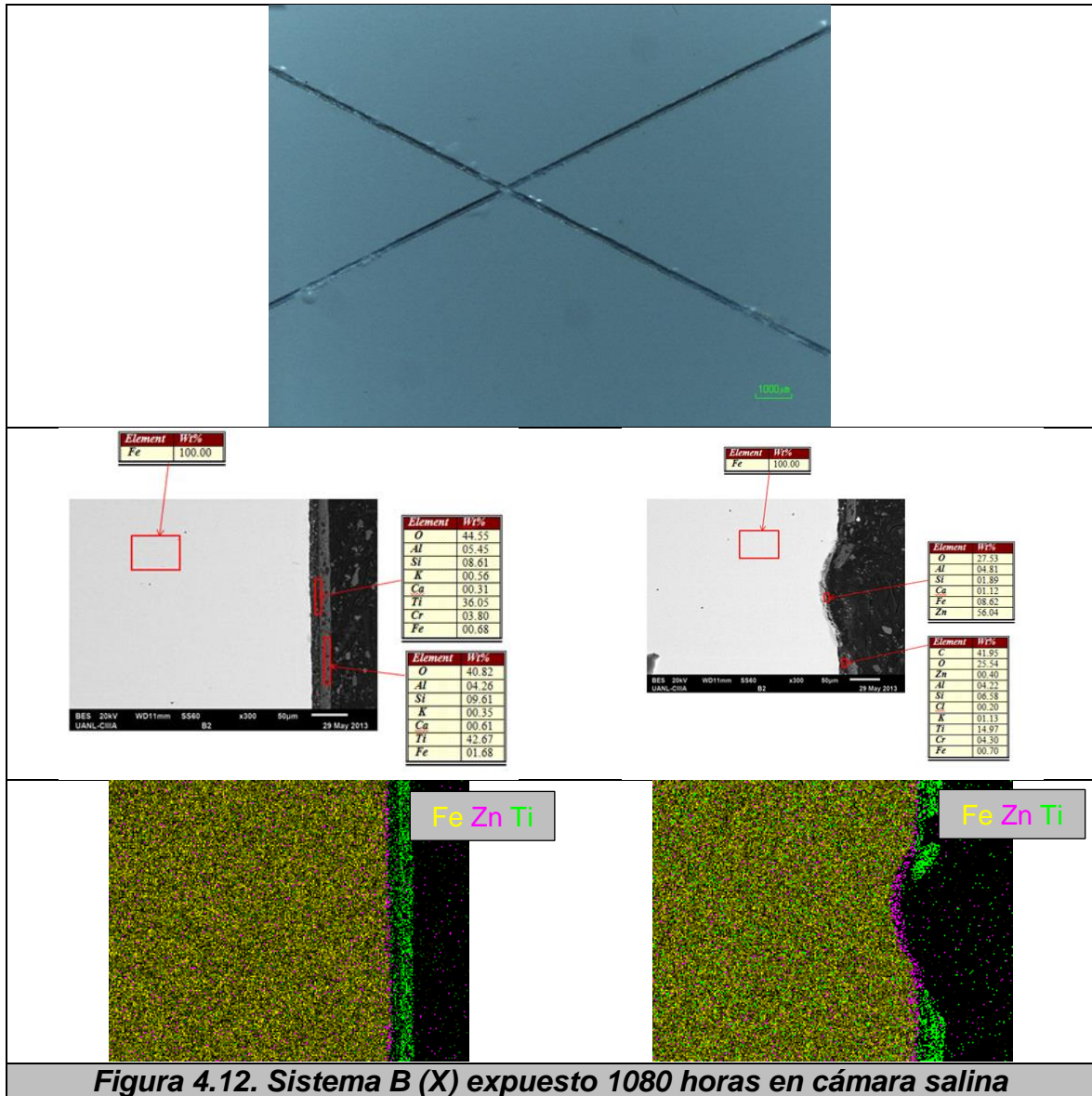


Figura 4.12. Sistema B (X) expuesto 1080 horas en cámara salina

En la figura 4.12 se observa la superficie de la muestra B con rayado en X después de 1080 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico lo cual indica que el sistema no sufrió ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro en las dos zonas (con y sin rayado) que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos.

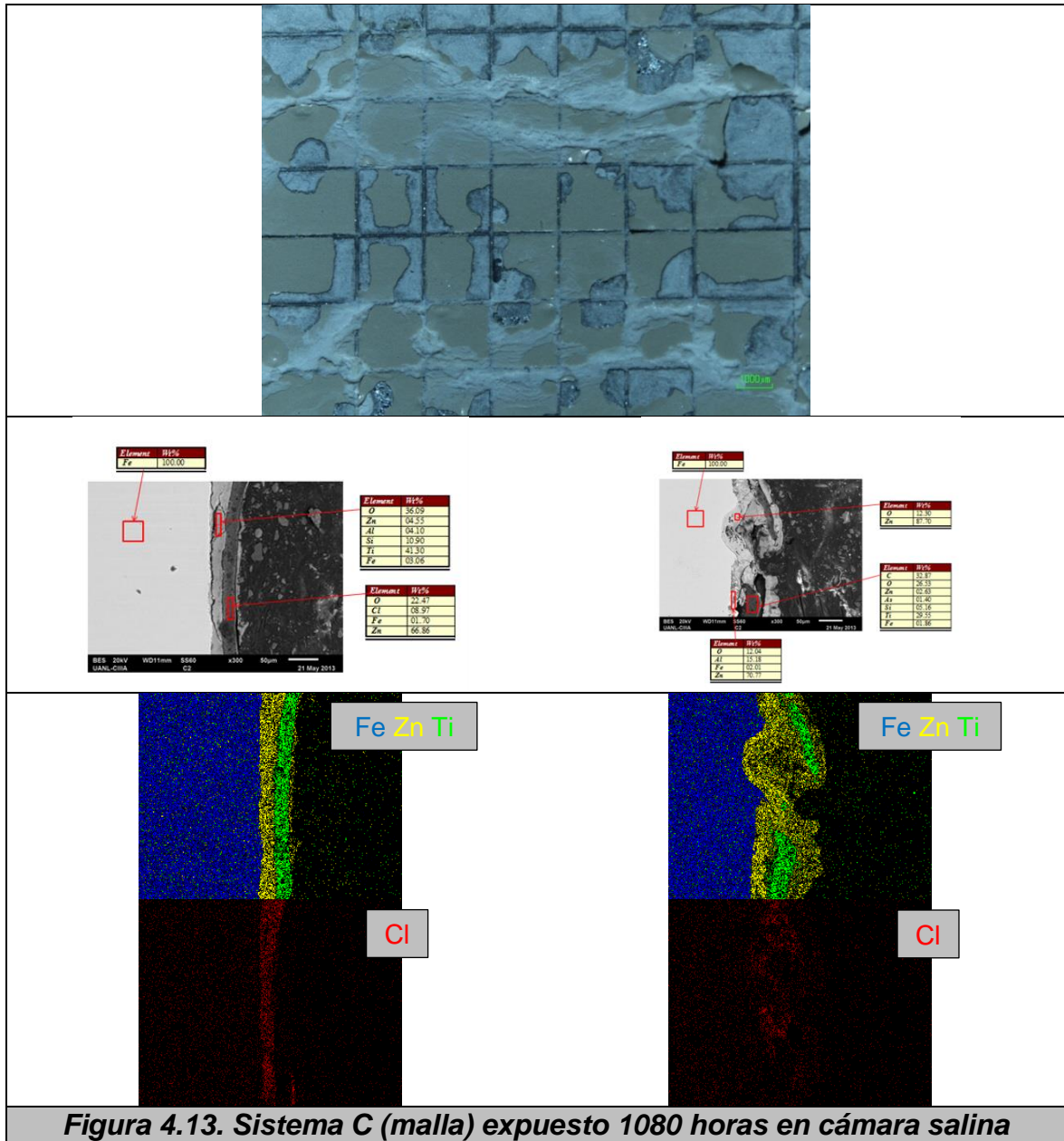


Figura 4.13. Sistema C (malla) expuesto 1080 horas en cámara salina

En la figura 4.13 se observa la superficie de la muestra C con rayado en malla después de 1080 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado en más de la mitad de la superficie debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en las dos zonas (con y sin rayado) aunque esta presente la pintura (Ti) es posible predecir su desprendimiento debido a que el cloro permeó hacía la interface galvanizado-metal base, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface mencionada.

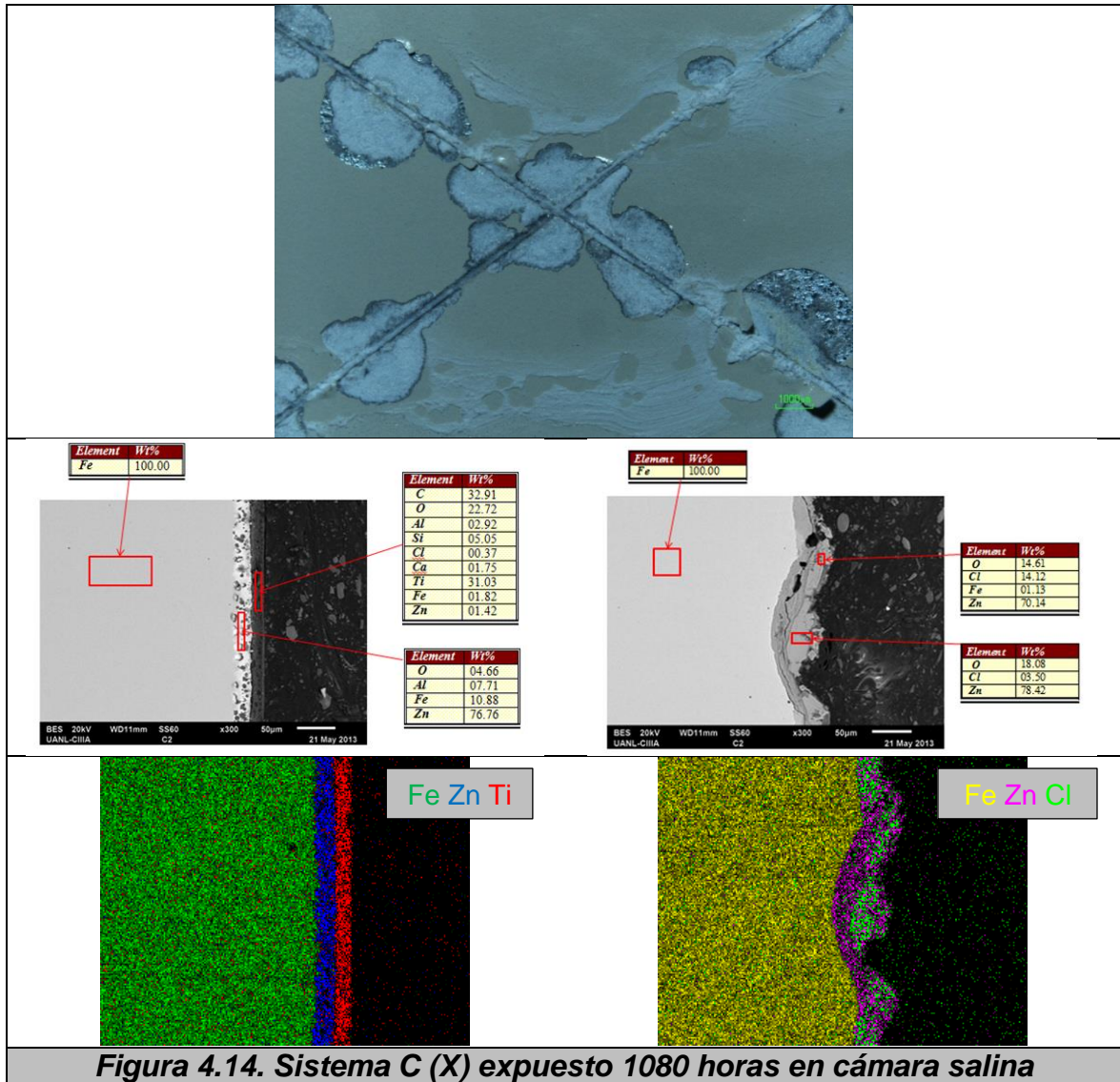
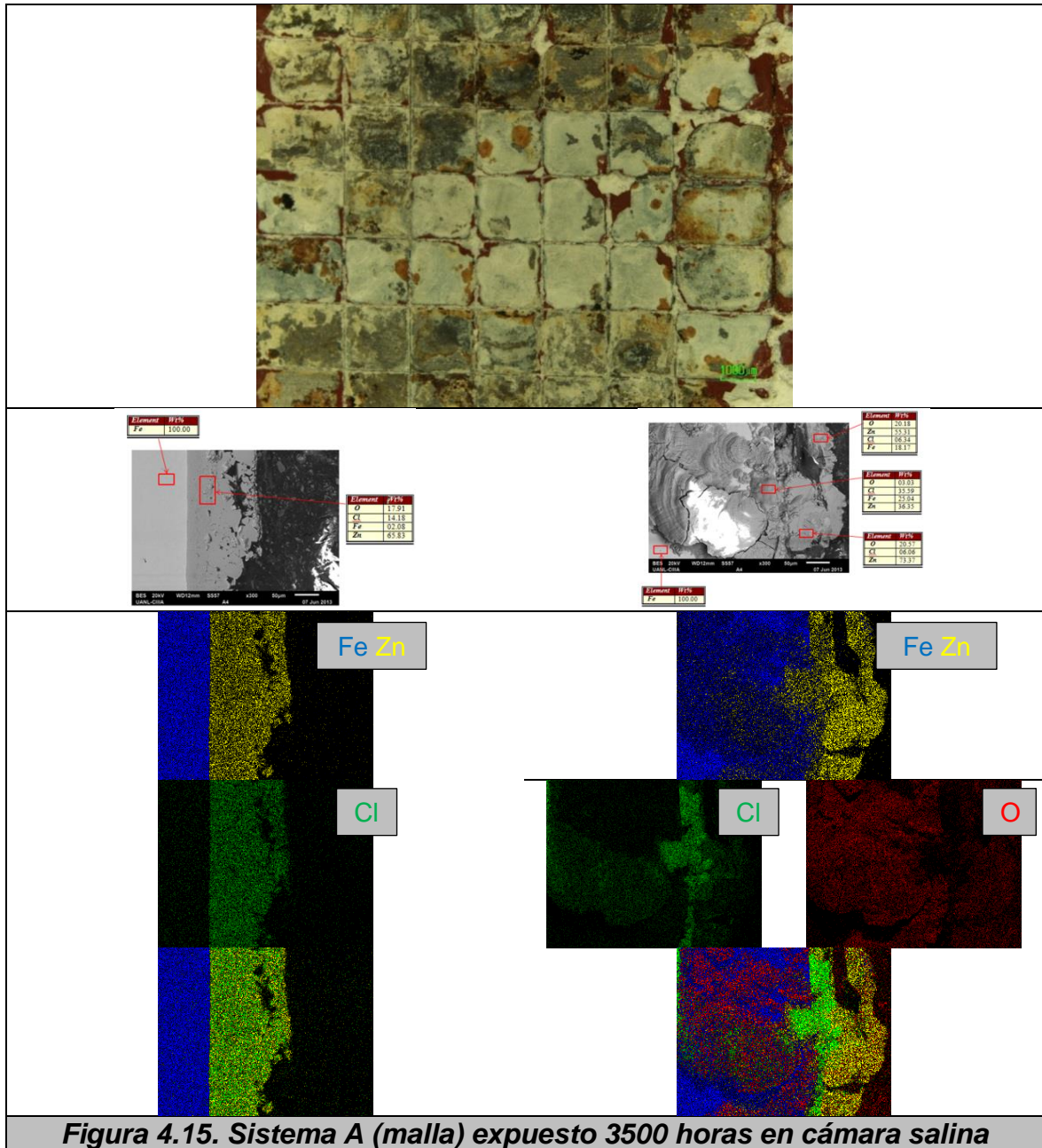
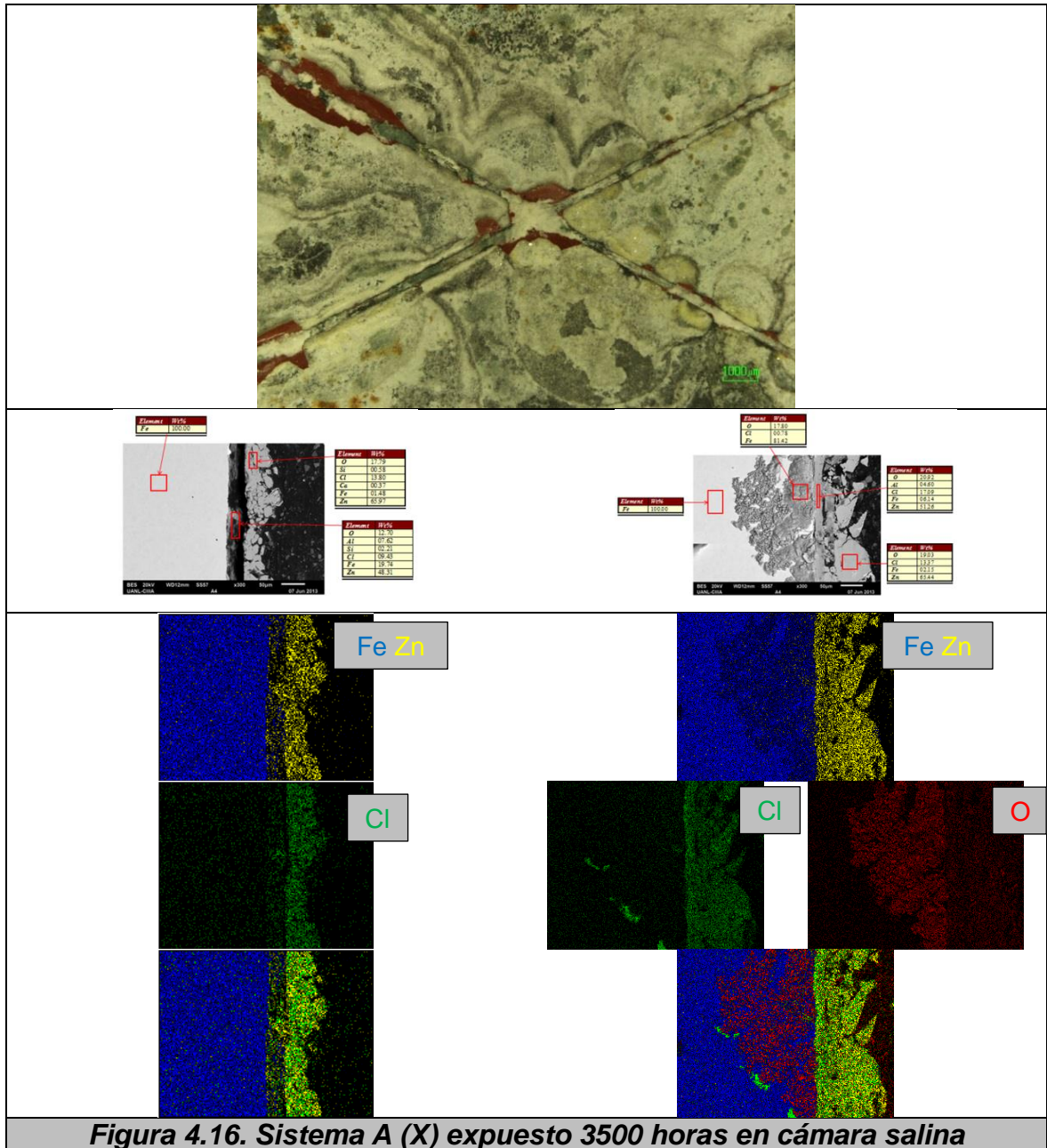


Figura 4.14. Sistema C (X) expuesto 1080 horas en cámara salina

En la figura 4.14 se observa la superficie de la muestra C con rayado en X después de 1080 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico en la mayor parte de la superficie. En las fotomicrográficas obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro solo en la zona del rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.



En la figura 4.15 se observa la superficie de la muestra A con rayado en malla después de 3500 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado casi por completo ocasionado por el ataque de la corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro y oxígeno en la zona con rayado y cloro en la zona sin rayado, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base y en el metal base en la zona con rayado.



En la figura 4.16 se observa la superficie de la muestra A con rayado en X después de 3500 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado casi completamente debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro y oxígeno en la zona con rayado y cloro en la zona sin rayado, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base y en el metal base en la zona con rayado.

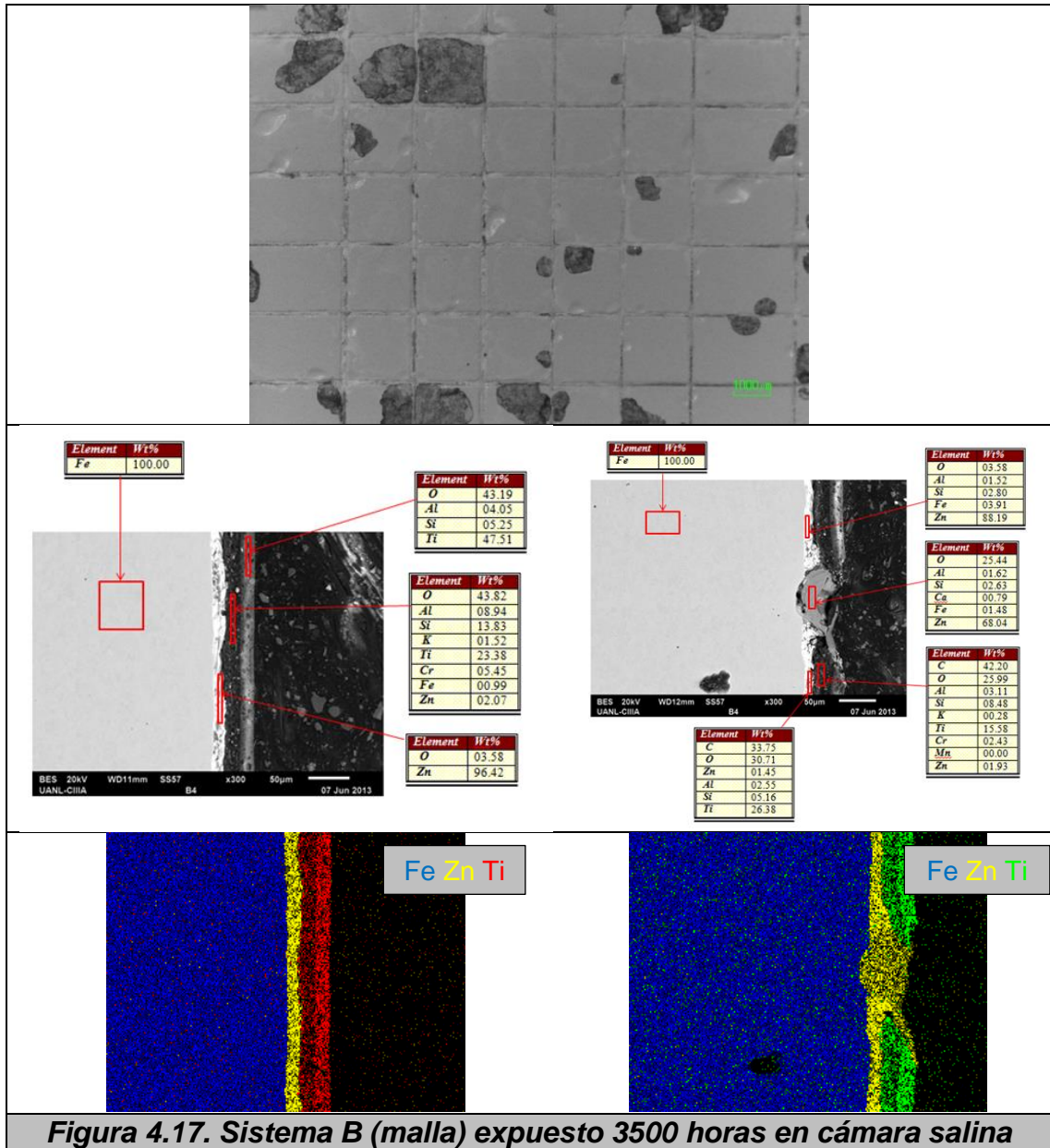


Figura 4.17. Sistema B (malla) expuesto 3500 horas en cámara salina

En la figura 4.17 se observa la superficie de la muestra B con rayado en malla después de 3500 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico en la mayor parte de la superficie lo cual indica que el sistema no sufrió ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro tanto en la zona con rayado como sin rayado que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos.

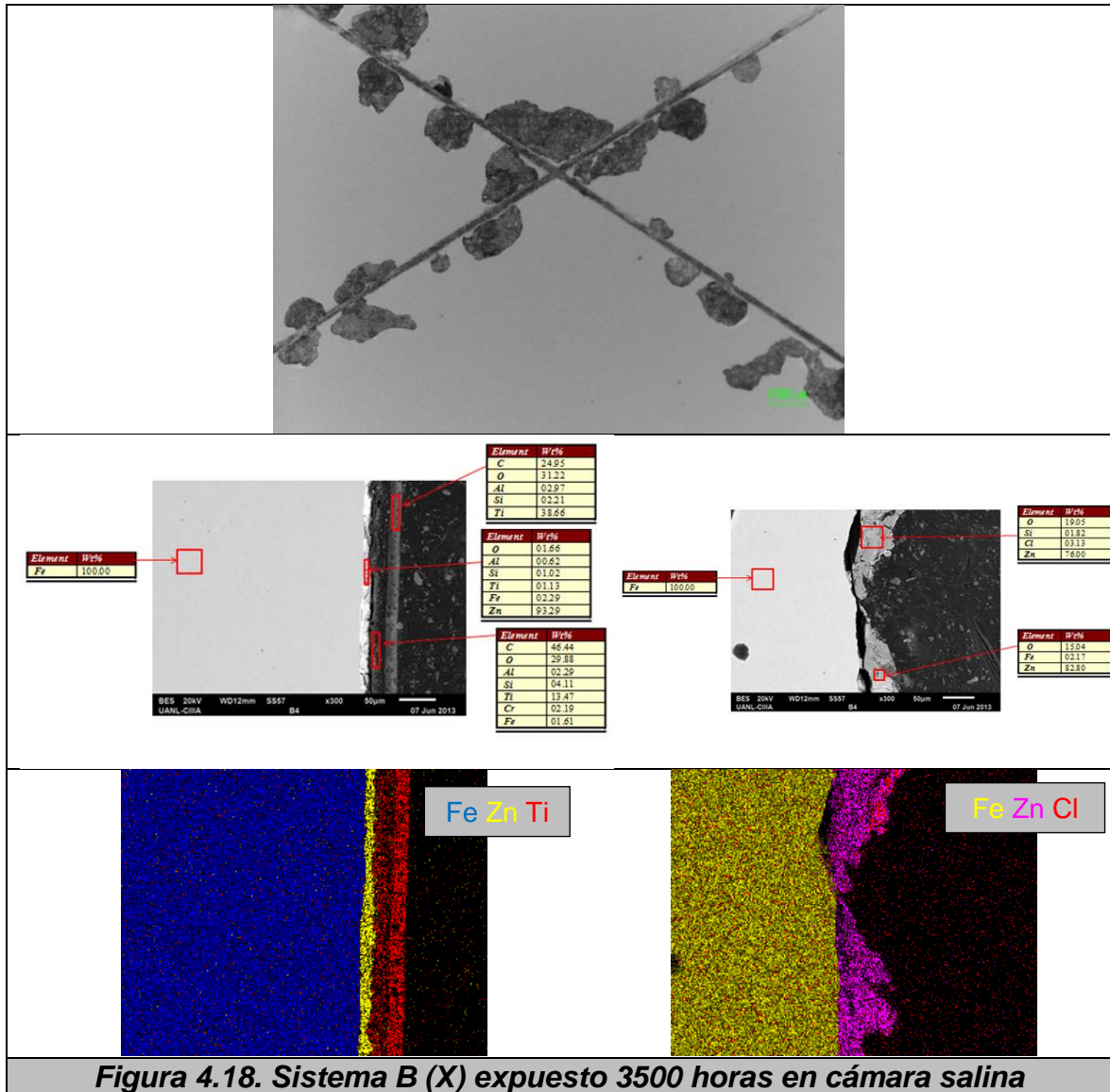


Figura 4.18. Sistema B (X) expuesto 3500 horas en cámara salina

En la figura 4.18 se observa la superficie de la muestra B con rayado en X después de 3500 horas de exposición, permanece el recubrimiento orgánico en la mayor parte de la superficie lo cual indica que la pintura no permitió que el cloro permeará para llegar a la interface galvanizado-metal base. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde no se encontró la presencia de cloro en la zona sin rayado pero si algo en la zona con rayado sin ocasionar desprendimiento de la pintura que confirma lo visto con estereoscopio, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos.

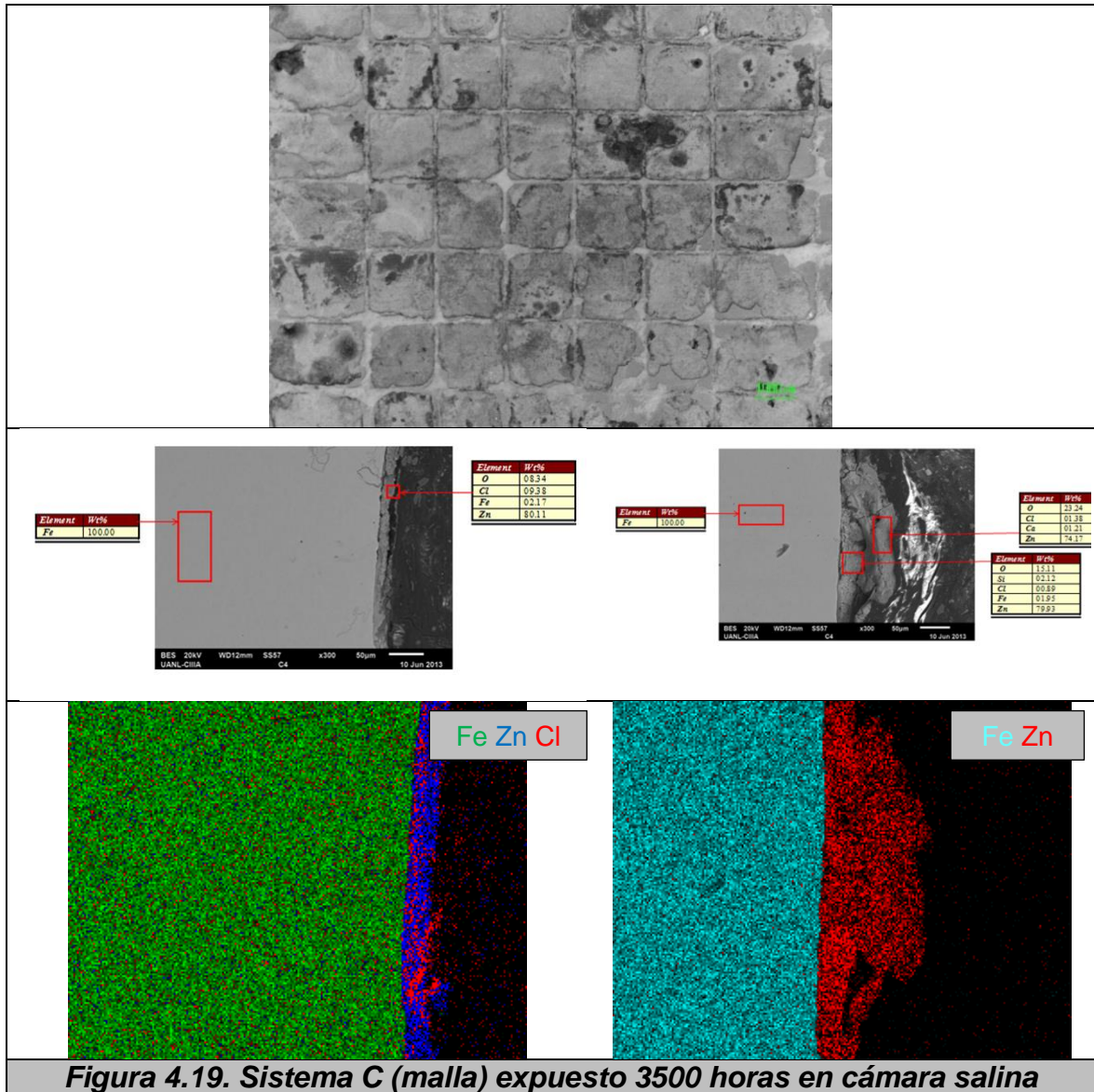


Figura 4.19. Sistema C (malla) expuesto 3500 horas en cámara salina

En la figura 4.19 se observa la superficie de la muestra C con rayado en malla después de 3500 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado en toda la superficie evaluada debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en la zona sin rayado y como fue previsto se confirma el desprendimiento del recubrimiento orgánico que presentó a las 1080 horas de exposición permeabilidad del cloro a la interface galvanizado-metal base, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface mencionada.

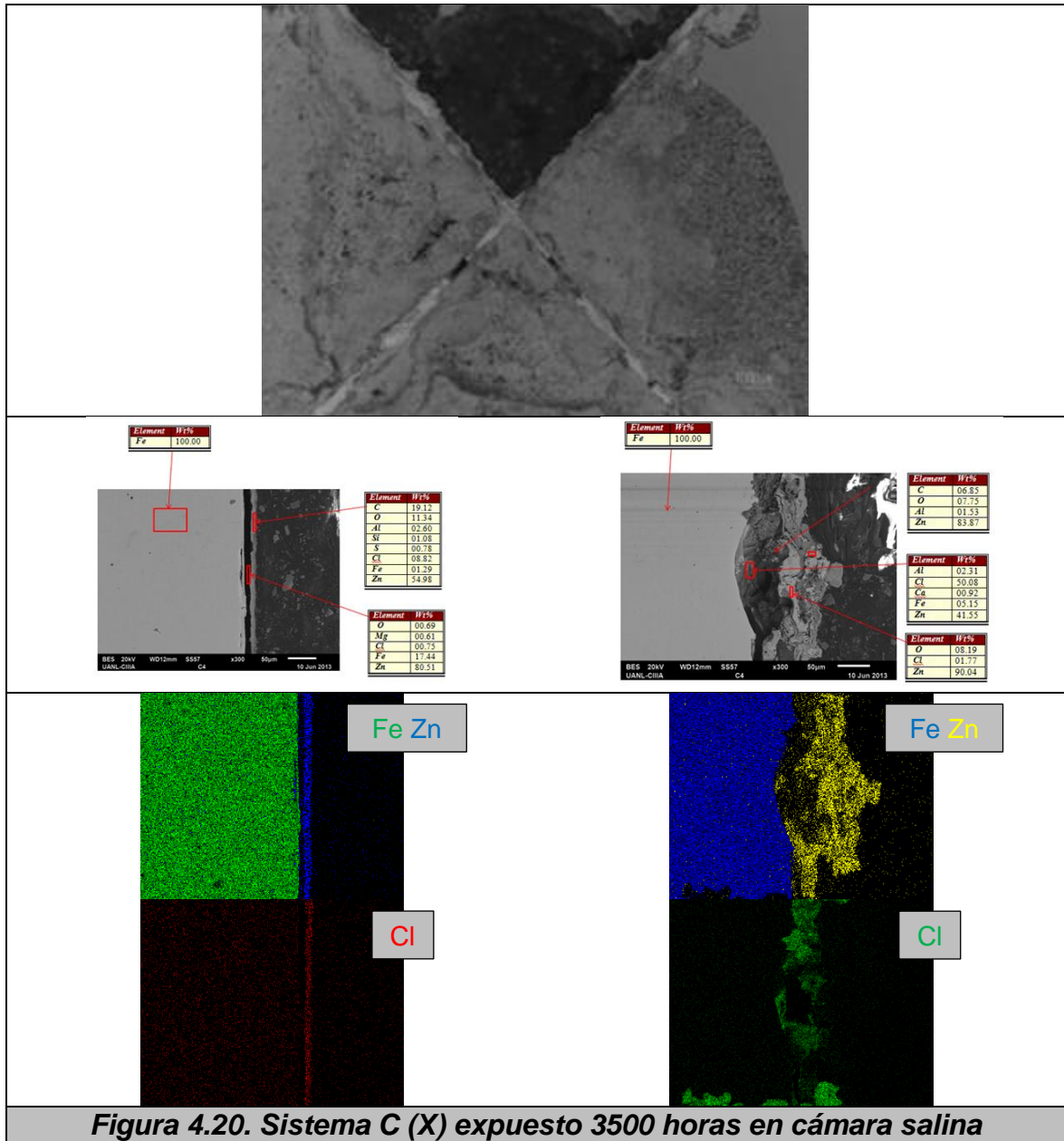


Figura 4.20. Sistema C (X) expuesto 3500 horas en cámara salina

En la figura 4.20 se observa la superficie de la muestra C con rayado en X después de 3500 horas de exposición, el recubrimiento orgánico se desprendió del galvanizado en toda la superficie evaluada debido al ataque por corrosión. En las fotomicrografías obtenidas por MEB se observa la sección transversal donde se encontró la presencia de cloro en las dos zonas (con y sin rayado) y la ausencia de titanio que indica el desprendimiento de la pintura, además se corrobora este análisis con el mapeo de elementos donde se tiene el ataque por corrosión en la interface galvanizado-metal base.

4.1.2. Normas de evaluación.

En las tablas VII, VIII, IX y X se muestran los resultados de las evaluaciones de adherencia en base a la norma ASTM D-3359, porcentaje de ampollamiento en base a la norma ASTM D-714 y resistencia al rayado en base a la norma ASTM D-1654.

La tabla XI muestra las clasificaciones de resistencia al rayado y adherencia del método A y B.

Las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 muestran la gráfica de mm desprendidos, clasificaciones de resistencia al rayado y adherencia del método A y B contra los tiempos de exposición (720, 1080, 2160 y 3500 horas) para el sistema A, B y C respectivamente.

En la figura 4.24 se concentran las gráficas de las figuras 4.21, 4.22 y 4.23. Los resultados del sistema A en color rojo, los de B en azul y los de C en verde.

El sistema B presentó resultados favorables constantes de resistencia a la corrosión hasta el tiempo de exposición de 3500 horas, mientras el sistema A después del tiempo de 720 horas obtuvo resultados inaceptables ante la corrosión de igual manera el sistema C pero a diferencia del A este al tiempo de 1080 horas.

Tabla VII Medición de la adherencia método A (ASTM D-3359)

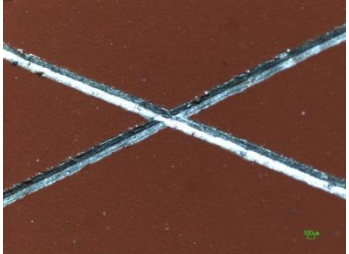
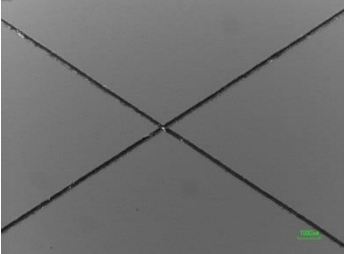
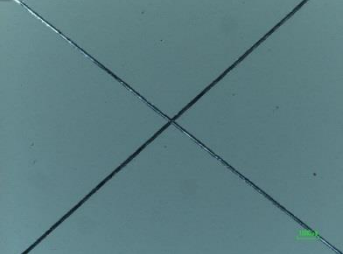

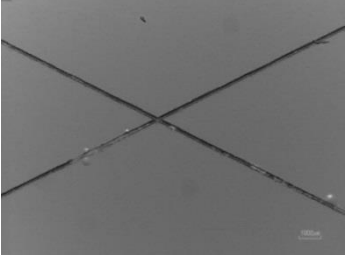
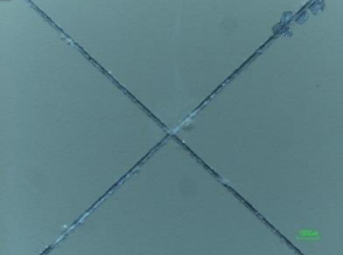

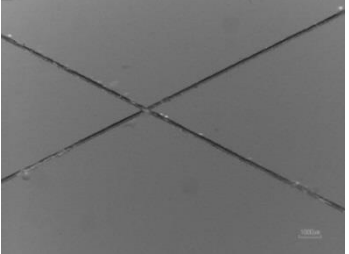


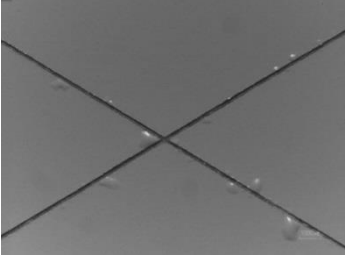
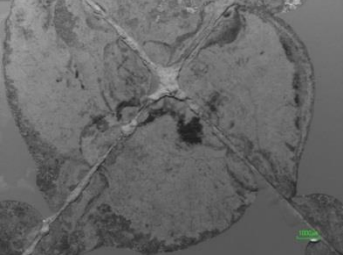

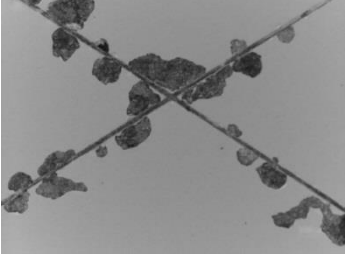
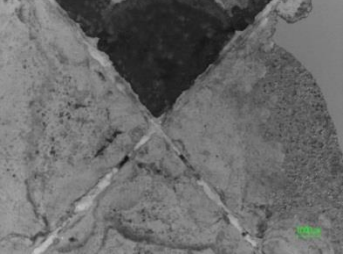
	A	B	C
T0			
T1			
T2			
T3			
T4			

Tabla VIII Medición de la adherencia método B (ASTM D-3359)

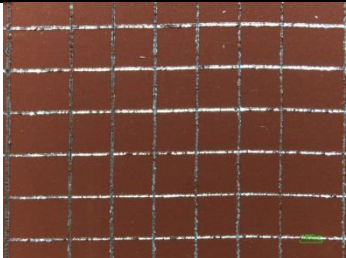
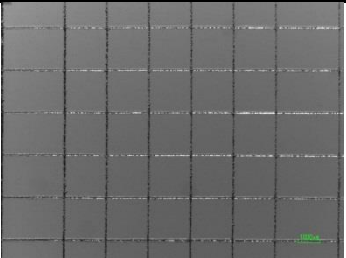
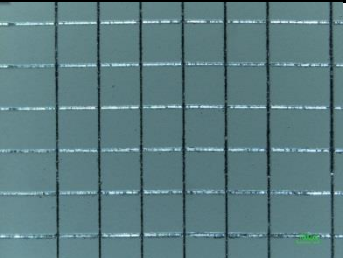
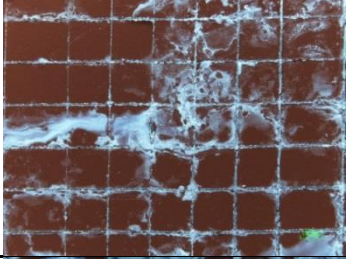
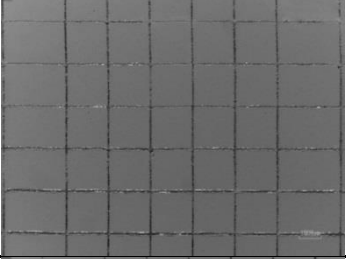
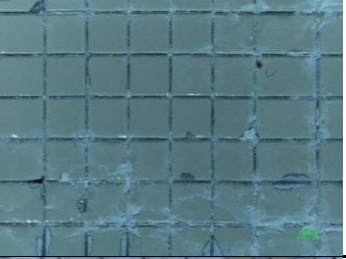
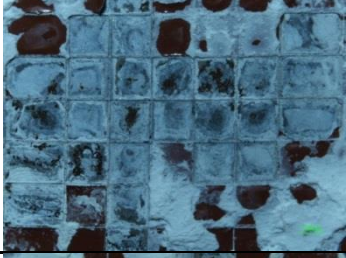
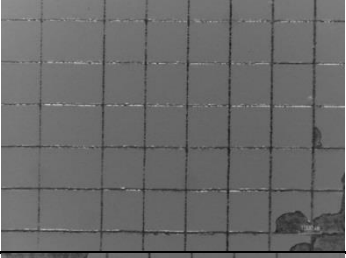


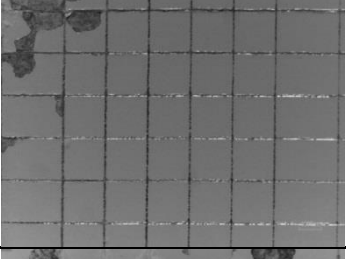
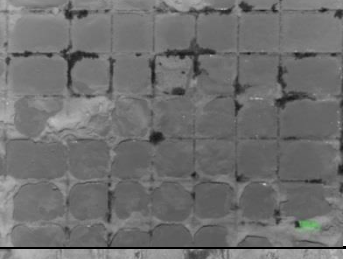

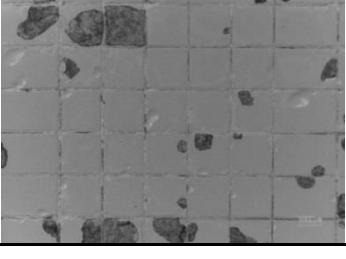
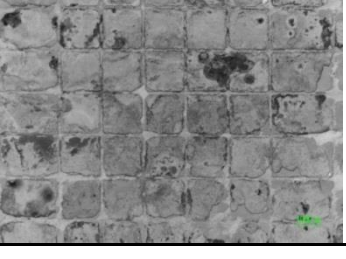

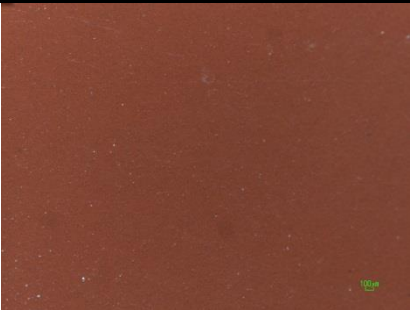
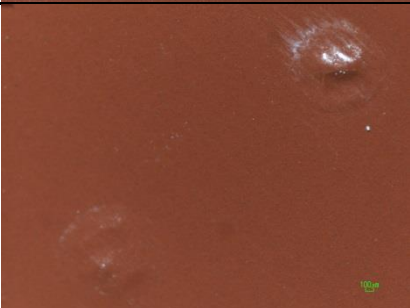


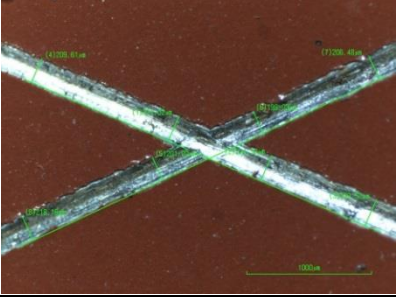
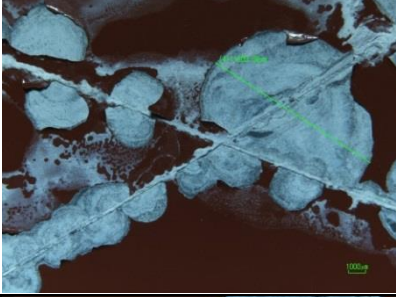
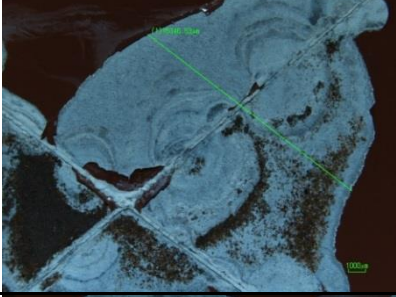

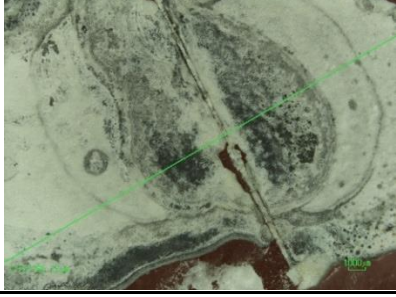
	A	B	C
T0			
T1			
T2			
T3			
T4			

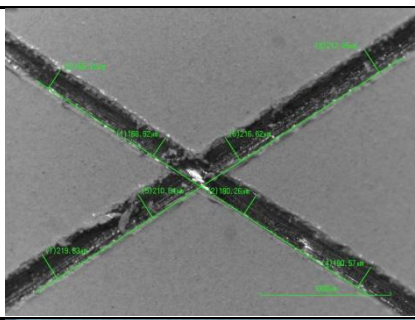
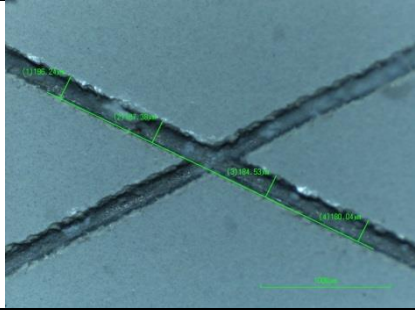
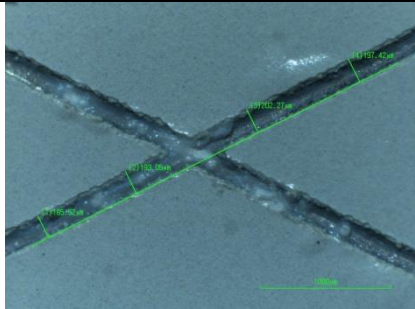
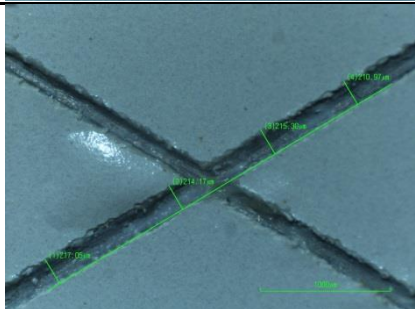
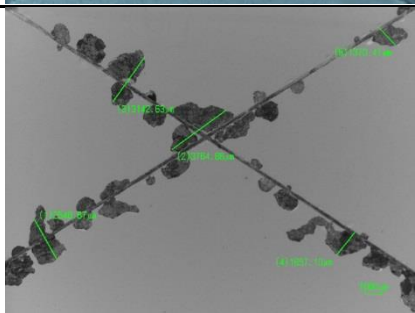
Tabla IX Clasificación del Grado de Ampollamiento (ASTM D-714)

Muestra	Tiempo	Foto	Clasificación
A	1		NA
	2		No. 8 – Bajo
	3		No. 4 – Bajo
B	1		NA
	2		NA

	3		No. 6 – Bajo
	1		NA
C	2		No. 8 – Bajo
	3		No. 8 – Medio

Tabla X Media representativa de la falla ocasionada por una rayado (ASTM D-1654)

Muestra	Tiempo	Foto	mm Desprendidos	Clasificación
	0		0.213	10
	1		11.009	2
A	2		15.346	1
	3		22.084	0
	4		27.165	0

0		0.176 10
1		0.187 9
B 2		0.195 9
3		0.214 9
4		2.495 7

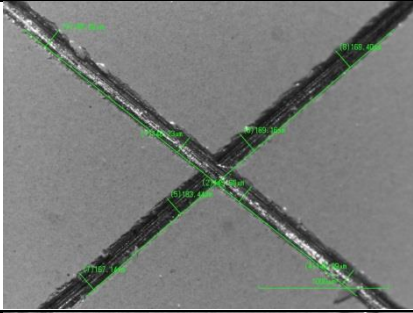
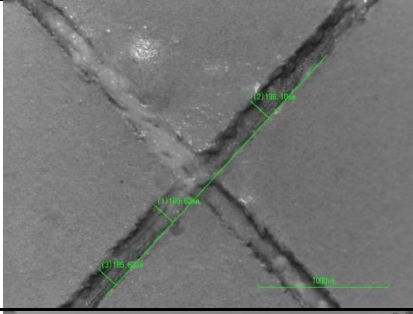
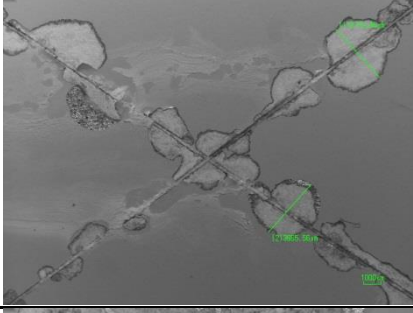
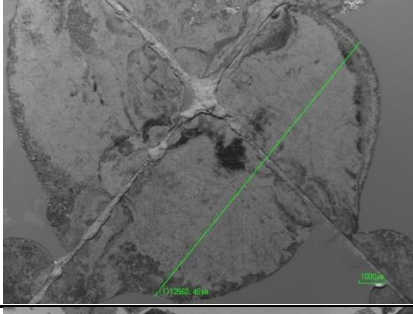
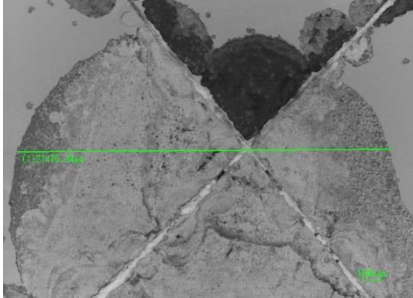
0		0.158	10
1		0.194	9
C 2		3.739	5
3		12.562	2
4		21.475	0

Tabla XI Clasificaciones de resistencia al rayado y adherencia del método A y B

A				
Tiempo de Exposición	Longitud	Clasificación		
		Resistencia al rayado	Adherencia Método A	Adherencia Método B
0	0.213 mm	10	5	5
1 720 hrs	11.009 mm	2	1	5
2 1080 hrs	15.346 mm	1	0	0
3 2160 hrs	22.084 mm	0	0	0
4 3500 hrs	27.165 mm	0	0	0

B				
Tiempo de Exposición	Longitud	Clasificación		
		Resistencia al rayado	Adherencia Método A	Adherencia Método B
0	0.176 mm	10	5	5
1 720 hrs	0.187 mm	9	5	5
2 1080 hrs	0.195 mm	9	5	5
3 2160 hrs	0.214 mm	9	4	4
4 3500 hrs	2.495 mm	7	3	4

C				
Tiempo de Exposición	Longitud	Clasificación		
		Resistencia al rayado	Adherencia Método A	Adherencia Método B
0	0.158 mm	10	5	5
1 720 hrs	0.194 mm	9	5	4
2 1080 hrs	3.73 mm	5	3	3
3 2160 hrs	12.562 mm	2	0	2
4 3500 hrs	21.475 mm	0	0	0

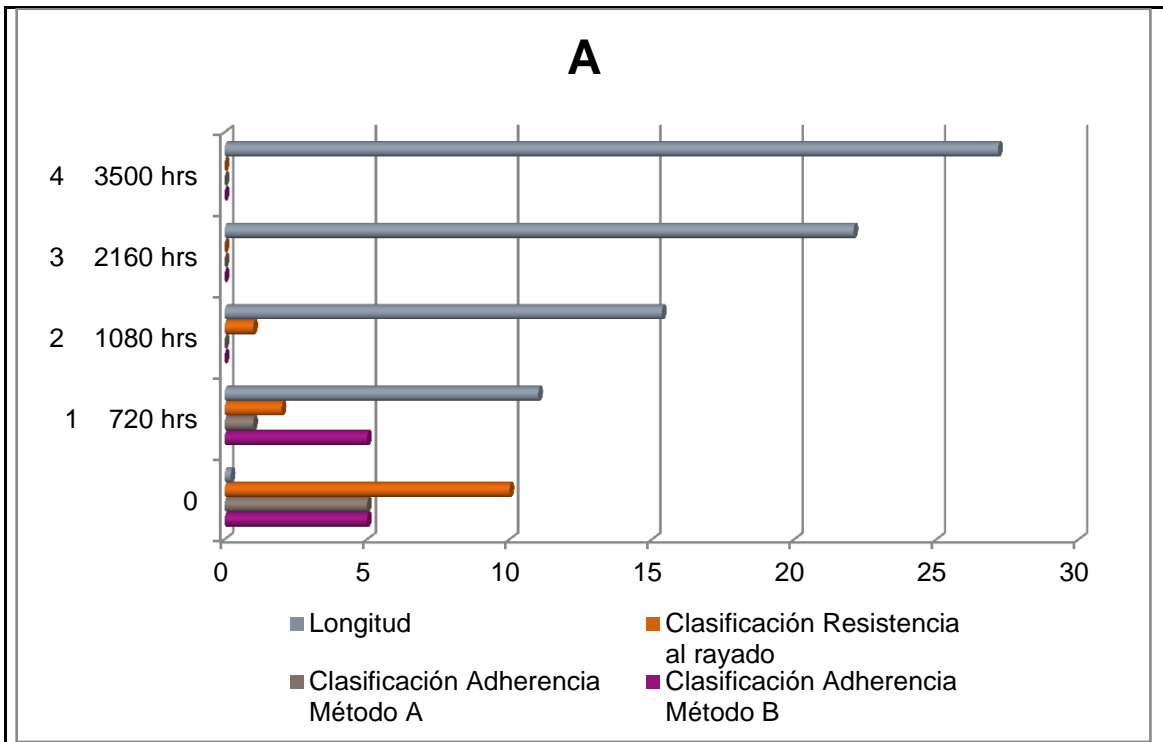


Figura 4.21. Resultados de normas de evaluación del sistema A

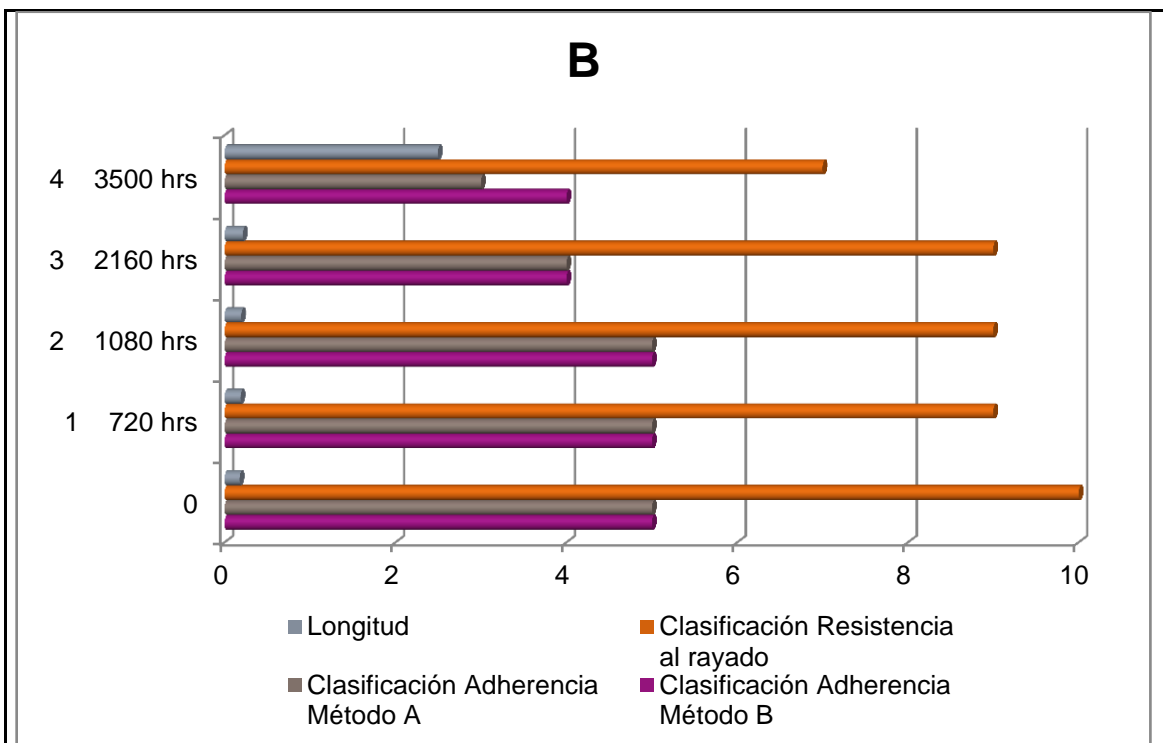
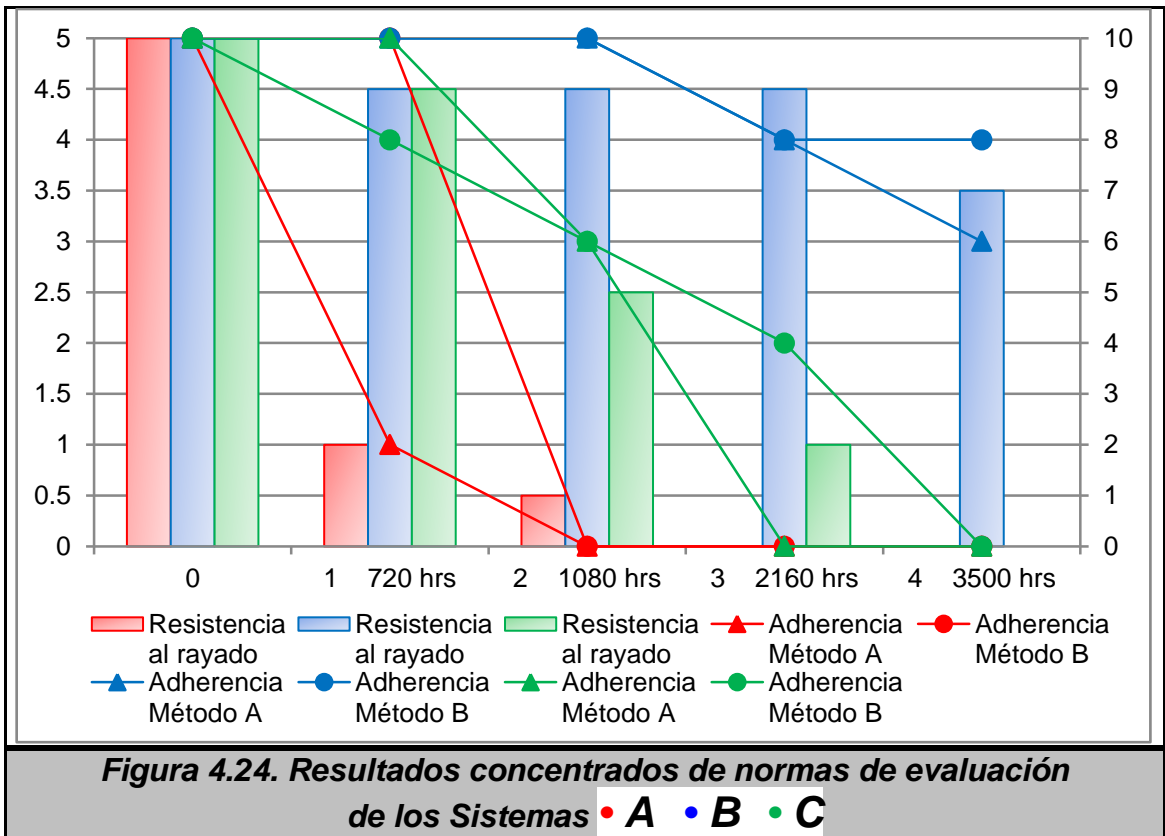
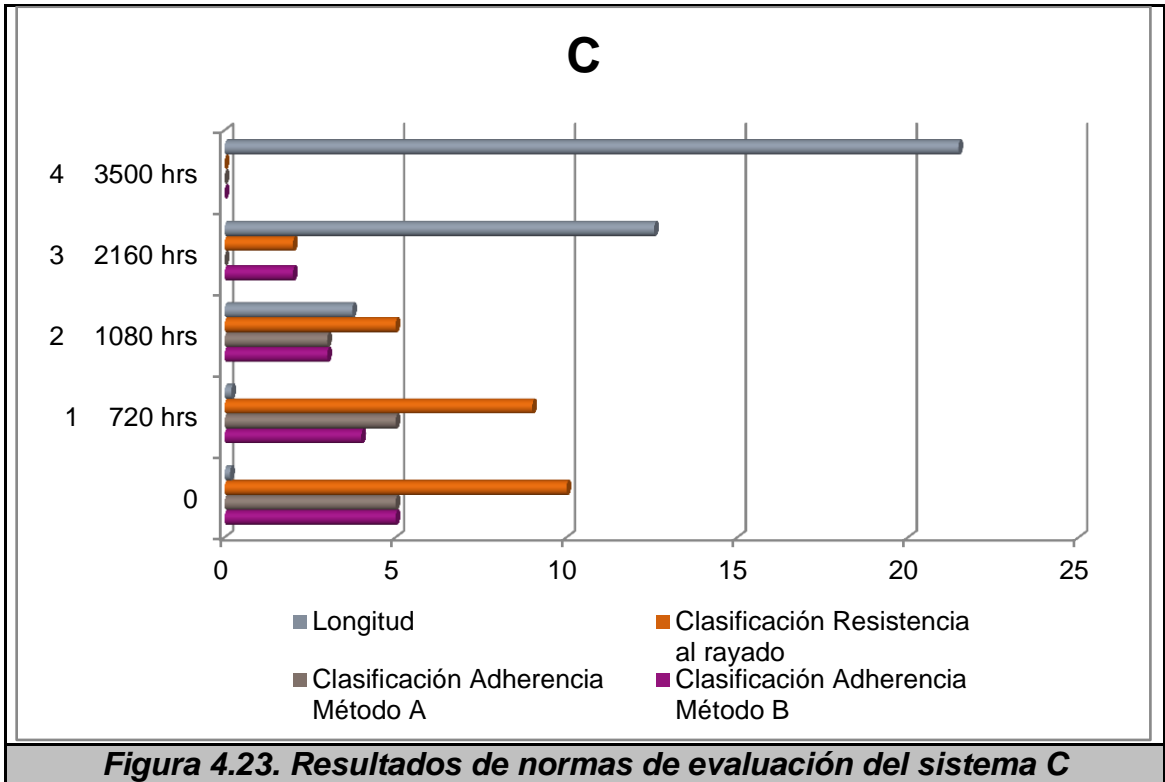


Figura 4.22. Resultados de normas de evaluación del sistema B



4.2. Técnicas electroquímicas.

Al trabajar con sistemas de sólidos, como lo son los recubrimientos metálicos y orgánicos, la respuesta de la capacitancia medida es “*NO IDEAL*”, es decir no se comporta como un capacitor puro.

Esta desviación puede ser modificada mediante el uso de un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en ingles) para dar ajuste a los espectros de impedancia en vez de utilizar un elemento capacitivo ideal. [36]

La impedancia del CPE puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad (13)$$

Donde A, es un parámetro de ajuste independiente de la frecuencia. Para el caso ideal, $n = 1$, el CPE opera como un capacitor ideal y el término A representa a la capacitancia C. En la mayoría de los casos el valor de n es menor que 1, por lo tanto los resultados del ajuste se deben representar en términos de A y n . se debe aclarar que n es factor matemático que no tiene significado físico, su única función es permitir una aproximación efectiva al modelamiento de las relaciones complejas en algunos de los elementos circuitales (R, C, etc.).

Por lo general, el CPE, es asociado a un comportamiento no homogéneo como la rugosidad superficial o la porosidad que pueden causar dispersión en los valores de la frecuencia. El valor de la capacitancia del sistema puede ser determinado por:

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n} \quad (14)$$

En los diagramas de Nyquist, figuras 4.25 a la 4.28, se observa la presencia de dos semicircunferencias, una a altas frecuencias que puede ser atribuida al comportamiento de la capa de recubrimiento metálico y orgánico (representada por $R_R \parallel C_R$) y otra a bajas a frecuencias que describe el fenómeno de corrosión (representado por $R_p \parallel CPE$). Debido a que el proceso corrosivo es controlado por la transferencia de carga a través de la capa de recubrimiento y no por la difusión de especies en el electrolito, el radio de la segunda semicircunferencia debe ser mayor que el de la primera y el valor total de la impedancia electroquímica está dado por la siguiente relación. [37]

$$Z = R_S + \frac{1}{JC_R\omega + C_R\omega \cot\left(\frac{\beta_R\pi}{2}\right) + \frac{1}{R_R} + \frac{1}{JCPE\omega + CPE\omega \cot\left(\frac{\beta_{dl}\pi}{2}\right) + \frac{1}{R_{tc}}} \quad (15)$$

Donde β_R y β_{dl} corresponden a los coeficientes de dispersión en el primer y segundo ciclo de la capacitancia, en consecuencia $C_R\omega \cot(\beta_R\pi/2)$ y $CPE\omega \cot(\beta_{dl}\pi/2)$ son elementos de impedancia causados por el efecto de dispersión. Al presentarse una capa de recubrimiento protector, sobre la superficie metálica, la cinética del proceso corrosivo puede disminuirse; ese fenómeno puede ser representado por un circuito equivalente, figura 4.29. [38]

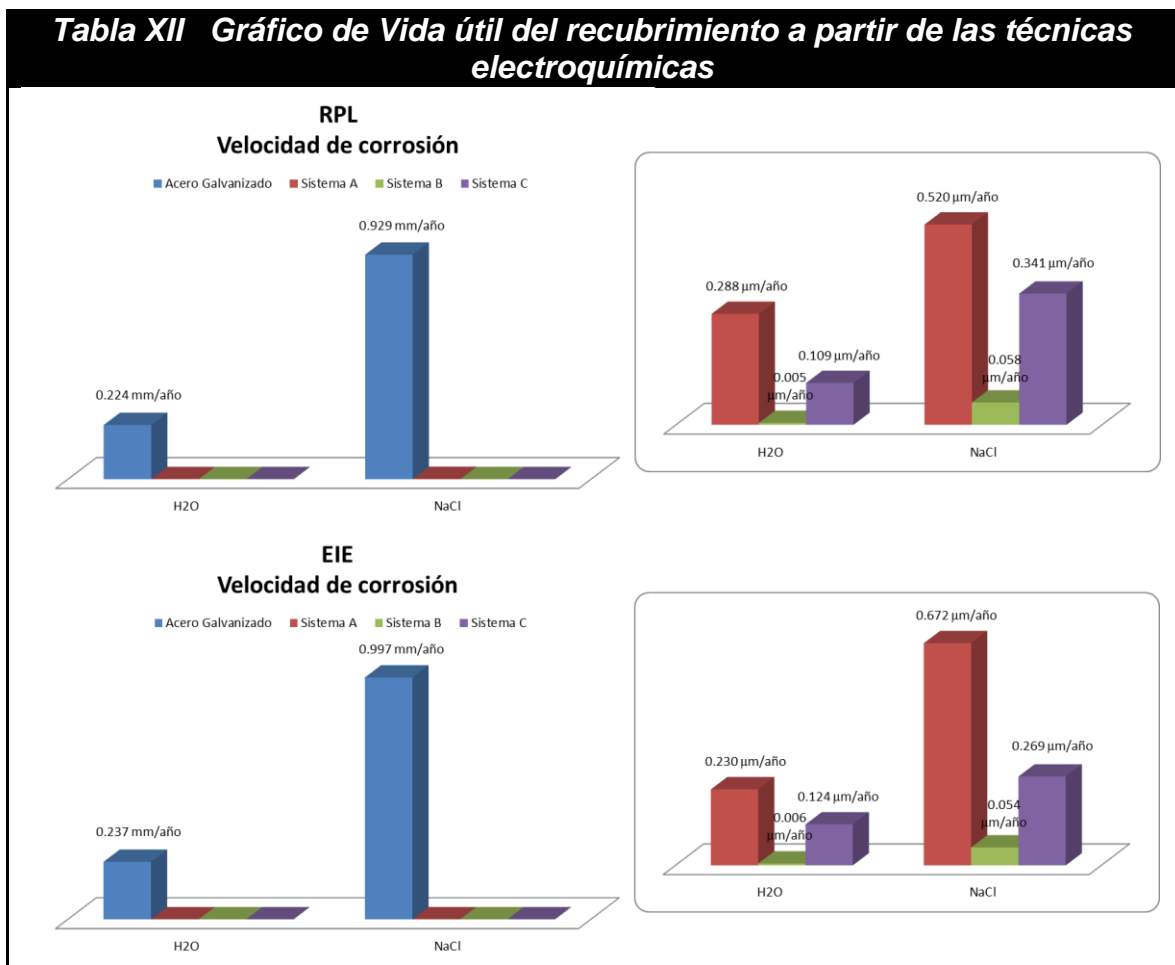


Figura 4.29. Circuito Equivalente para adecuar los resultados de EIE

Donde. R_S , es la resistencia de la solución (también conocida como la resistencia no compensada) y es asociada con el electrolito (agua corriente y NaCl al 5%) y se asume invariante durante la aplicación de la técnica AC, independiente de la geometría de la muestra y del tiempo de duración del ensayo. R_R , Resistencia de la capa de recubrimiento (resistencia a la transferencia de iones en la capa de recubrimiento). C_R , corresponde a la capacitancia de la capa de recubrimiento. R_{tc} , es la resistencia a la transferencia de carga (resistencia interfacial o resistencia a la corrosión) y CPE , corresponde al elemento de fase constante, estos dos últimos son asociados al sustrato metálico y/o posiblemente con la interface sustrato metálico/recubrimiento.

En las figuras 4.25 a la 4.28, se muestran los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), que se asemeja a la resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidades de corrosión (V_{corr}) determinados a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidades de corrosión (V_{corr}) determinados a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL).

El grafico presentado en la tabla XII, a partir de los resultados de las técnicas electroquímicas desarrolladas, indica repetitividad en el estudio desarrollado. Además se corrobora lo ya mencionado el sistema B presenta un mejor desempeño ante la corrosión en relación a los sistemas A y C.



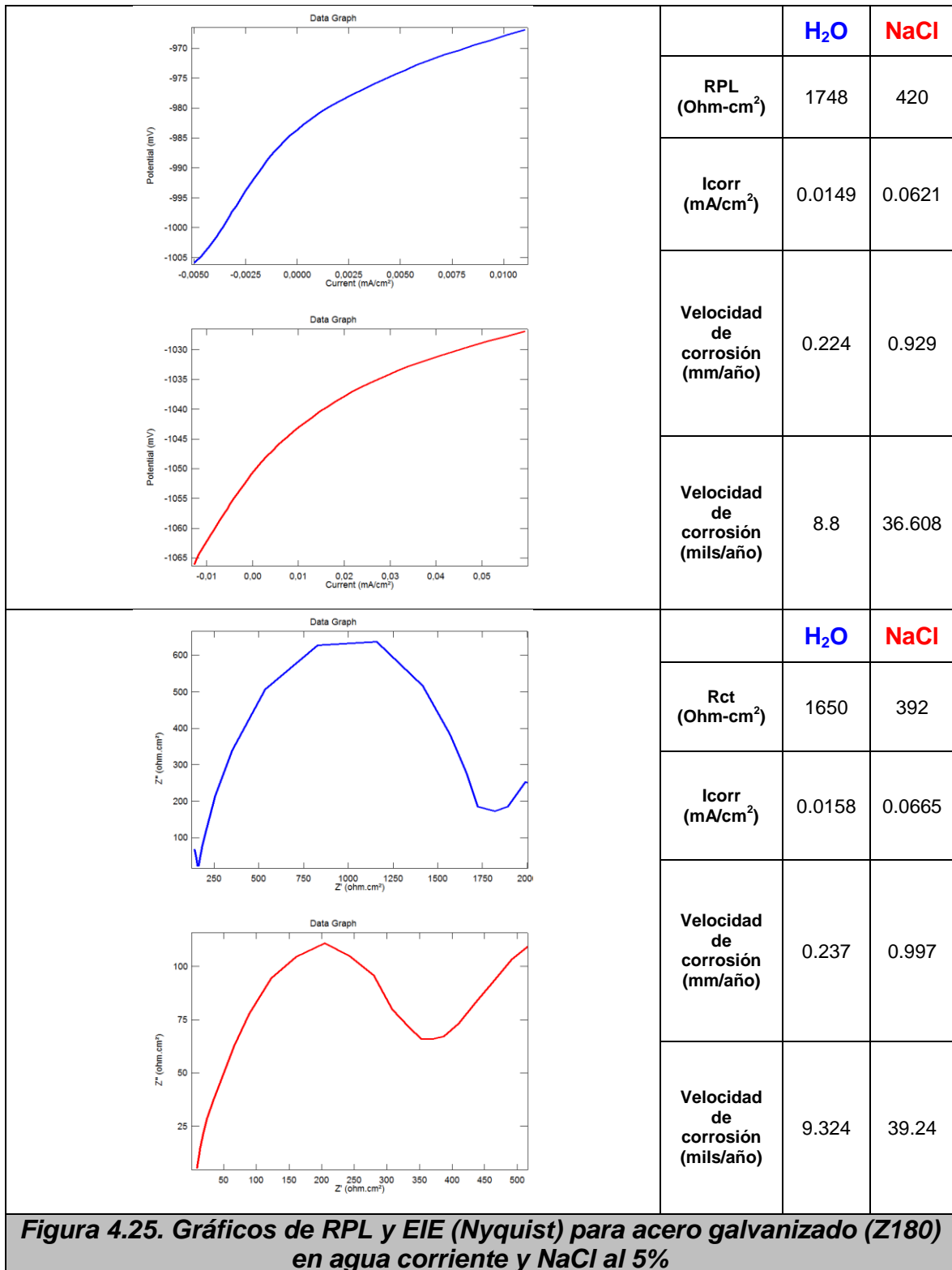
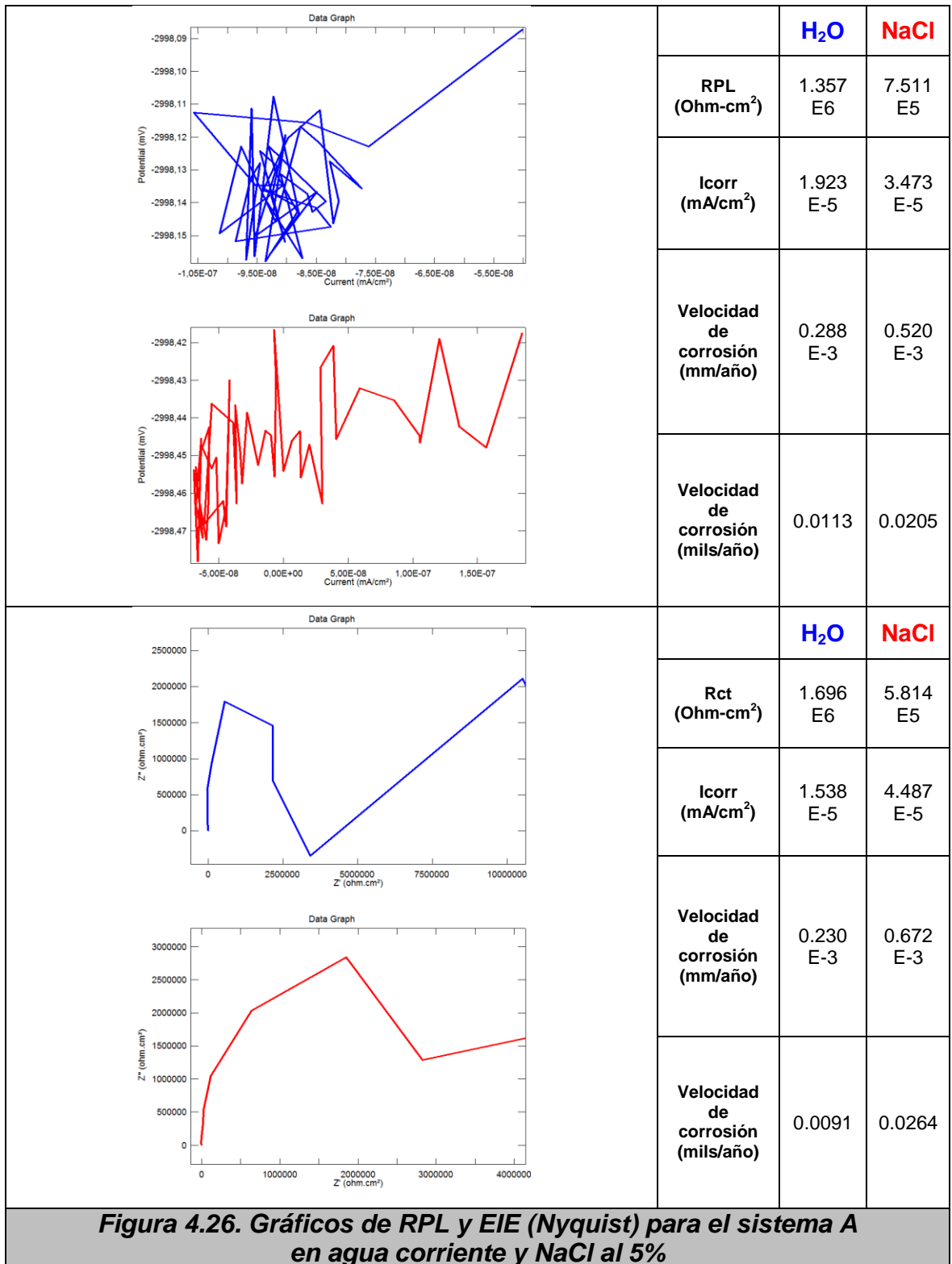


Figura 4.25. Gráficos de RPL y EIE (Nyquist) para acero galvanizado (Z180) en agua corriente y NaCl al 5%



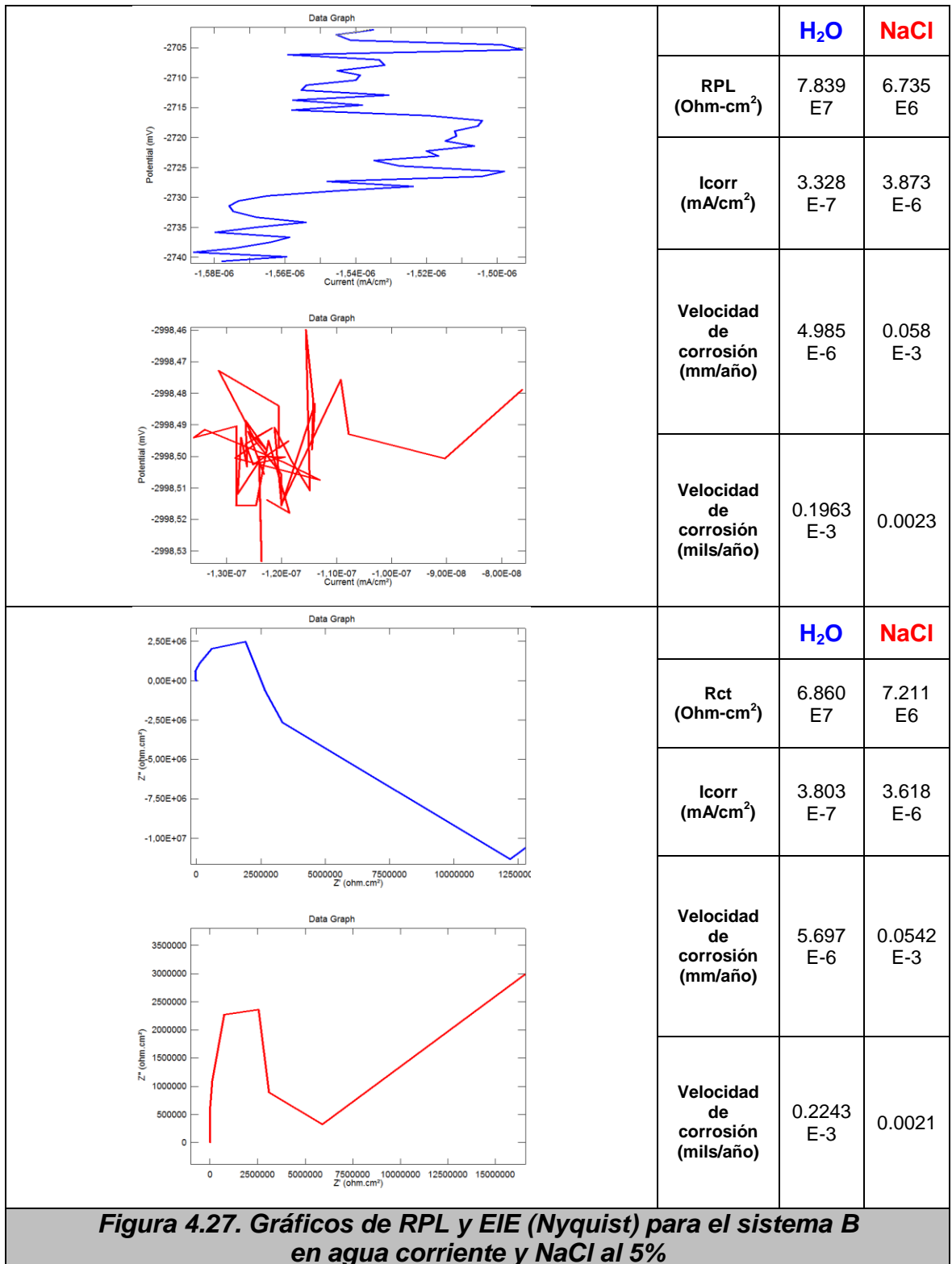


Figura 4.27. Gráficos de RPL y EIE (Nyquist) para el sistema B en agua corriente y NaCl al 5%

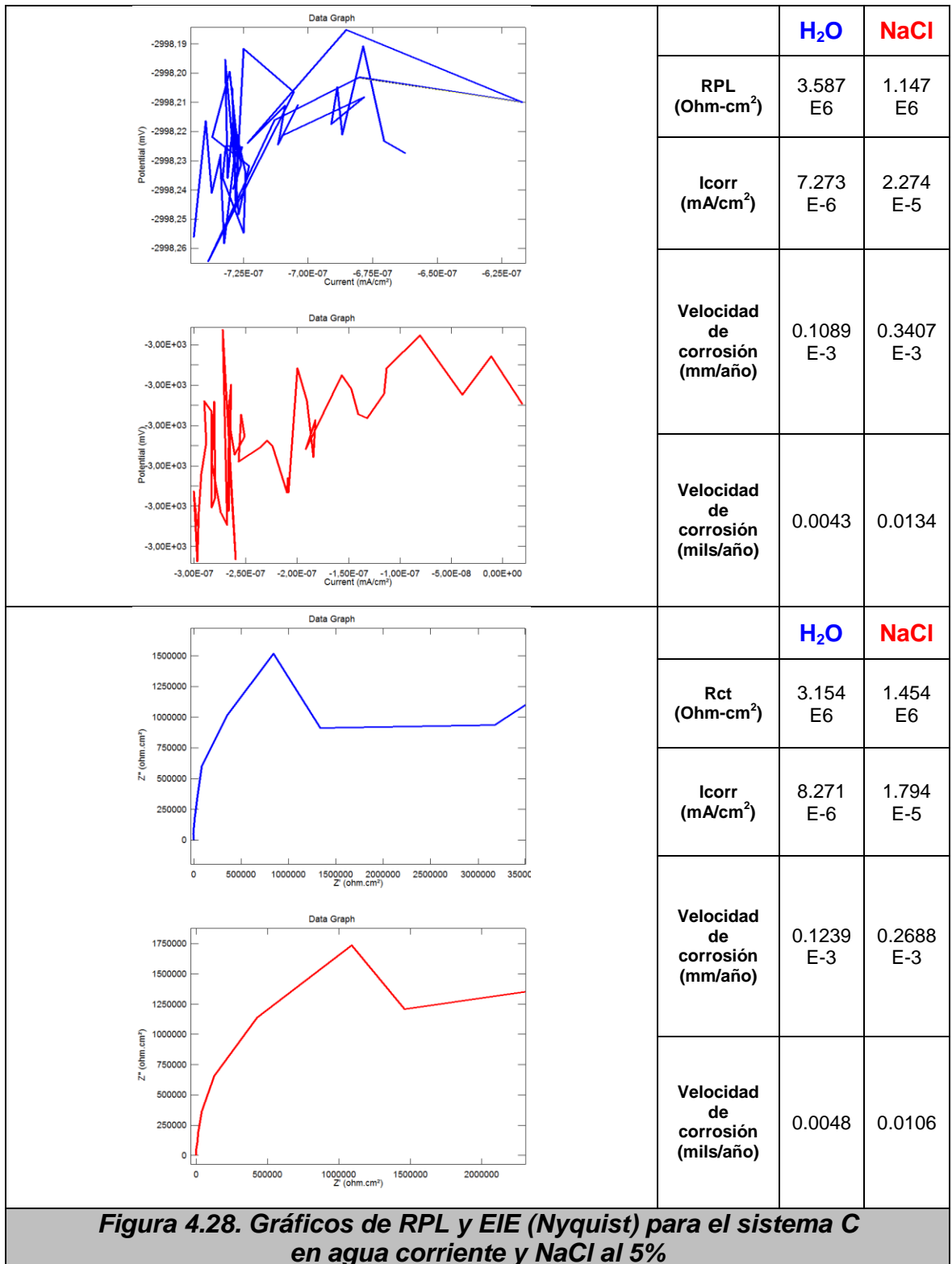


Figura 4.28. Gráficos de RPL y EIE (Nyquist) para el sistema C en agua corriente y NaCl al 5%

4.3. Mecanismo de corrosión propuesto.

El siguiente es el mecanismo de corrosión propuesto para los tres sistemas en estudio de acero galvanizado y pintado (figura 3.1), el cual se establece en tres etapas.

En la primera etapa el zinc se disuelve de manera activa reacciona con el cloro presente en la solución de la capa electrolítica y produce cloruro de zinc, este producto de corrosión continua reaccionando con el electrolito produciendo ahora hidróxido de zinc que finalmente en presencia del ion cloruro y protón produce hidroxicloruro de zinc.

Es común encontrar en ambientes tipo marino este producto de corrosión para acero galvanizado. Este producto de corrosión es poroso y permite la permeabilidad de la solución. [39,40]

La segunda etapa del mecanismo sucede a través de la capa porosa de hidroxicloruro de zinc, comienza con la disolución del zinc que reacciona nuevamente con la presencia del cloro en el electrolito produciendo cloruro de zinc que a su vez produce hidróxido de zinc [42] que se deposita sobre la capa de hidroxicloruro de zinc, este reacciona con el dióxido de carbono para producir carbonato de zinc también depositado en esta capa [43,44].

El zinc también reacciona con el oxígeno en la solución para producir óxido de zinc [41], otro producto de corrosión depositado sobre la capa de hidroxicloruro de zinc. [45]

En la tercera y última etapa de este mecanismo propuesto el hierro comienza a tomar parte del proceso. Primero tanto el hierro como el zinc disuelven en la capa porosa, el primero de ellos reacciona con el cloro de la solución para producir cloruro de hierro mientras el zinc continua disolviéndose y produciendo oxido, hidróxido y carbonato de zinc.

El cloruro de hierro continua reaccionando para producir oxido férrico [46], que se deposita sobre los productos de corrosión del zinc de la etapa anterior y reacciona nuevamente produciendo oxi-hidróxido de hierro [47] que también se deposita sobre el sitio mencionado anteriormente.

En las figuras 4.30 a la 4.34 se esquematiza el mecanismo propuesto para acero galvanizado y pintado en pruebas de corrosión aceleradas así como las reacciones que se llevan a cabo en el desarrollo del mismo.

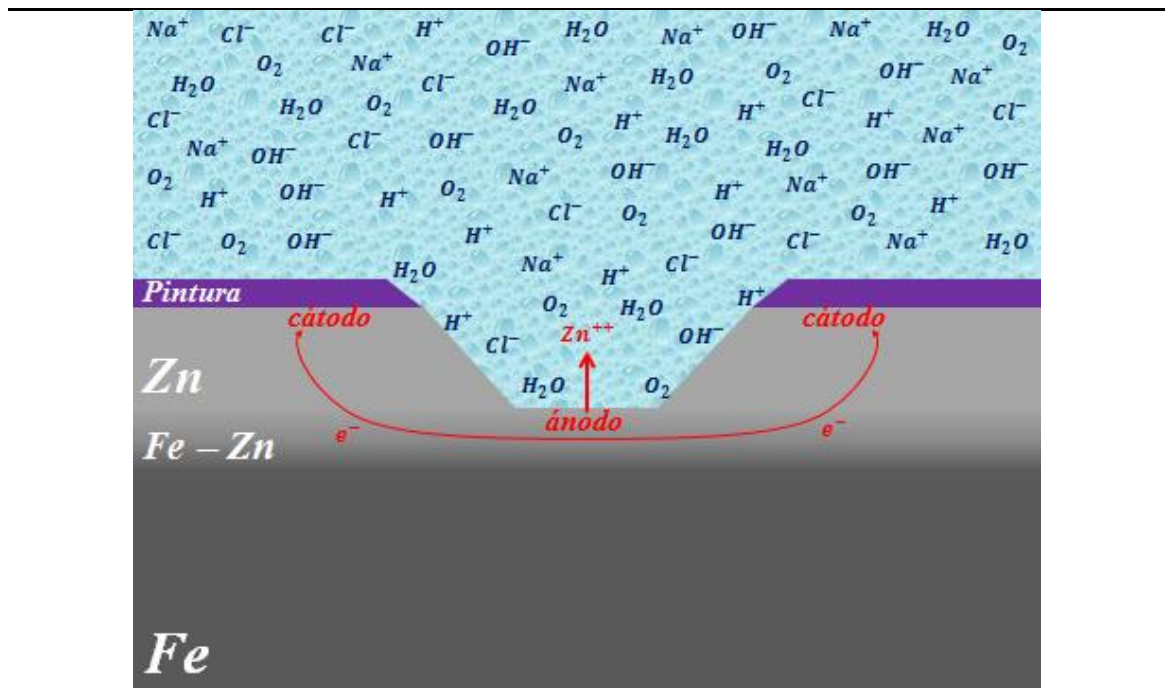


Figura 4.30. Mecanismo de corrosión propuesto

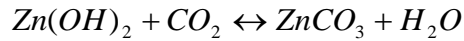
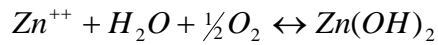
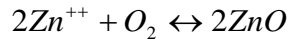


Figura 4.31. Mecanismo de corrosión propuesto 2ª Etapa

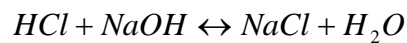
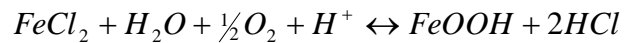
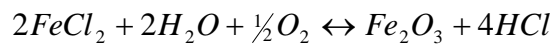
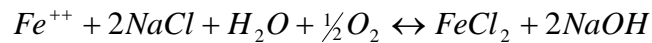
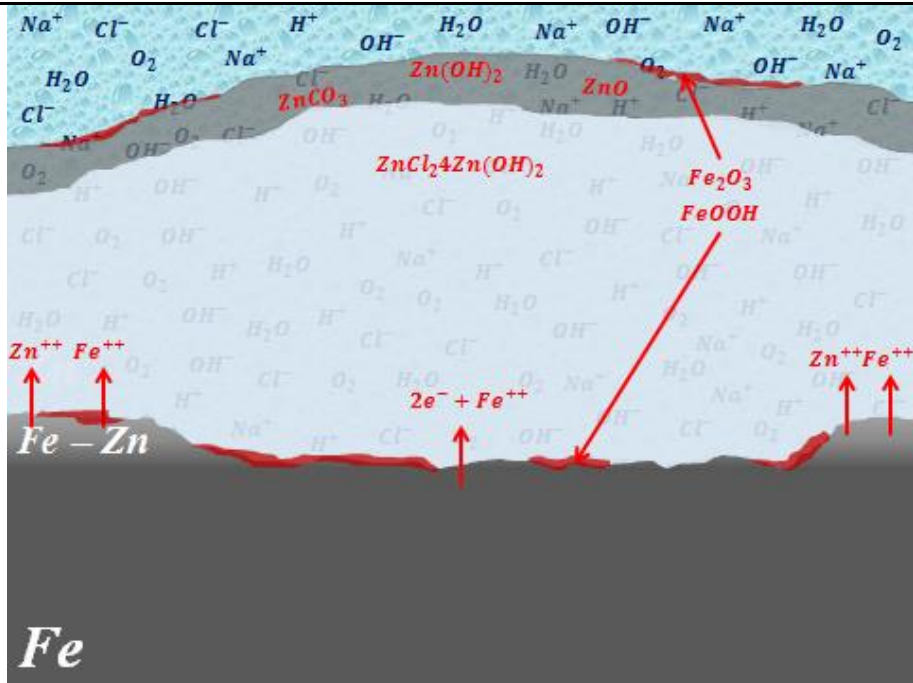


Figura 4.31. Mecanismo de corrosión propuesto 3ª Etapa

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las conclusiones y recomendaciones de acuerdo a los resultados y la discusión de la tesis *“Caracterización del comportamiento de corrosión en pruebas aceleradas y técnicas para acero galvanizado y pintado”*.

Conclusiones:

- Las pruebas de corrosión aceleradas en cámara de niebla salina permitieron evaluar de forma efectiva los mecanismos de degradación para los productos estudiados en esta investigación, obteniéndose una propuesta que describe los mecanismos de corrosión presentes.
- La caracterización de las muestras ensayadas en cámara salina mediante microscopia electrónica de barrido confirman que el mecanismo de corrosión propuesto es aplicable para el sistema establecido en las condiciones de niebla continua de cloruro de sodio al 5%.

- El uso de normas para la evaluación de los resultados obtenidos en ensayo de cámara salina como medición de la adherencia (método A y B), resistencia al rayado, grado de herrumbre y ampollamiento proporciona información útil en el establecimiento de mecanismos y modelos de degradación para sistemas de acero galvanizado y pintado.
- El sistema B, acero bajo carbono AISI 1008 recubierto de galvanizado (Z180) y una doble capa de pintura poliéster estándar, presenta resultados favorables constantes de resistencia a la corrosión en ensayos de cámara de niebla continua de cloruro de sodio al 5% en tiempos de exposición de 740, 1080, 2160 y 3500 horas.
- Se encontró que la corrosión del sistema estudiado, acero galvanizado y pintado, comienza en la interface metal galvanizado. Posteriormente avanza por la formación de una capa porosa de hidroxiclорuro de zinc característica de ambientes que contienen iones de cloro, formando sobre esta capa productos de corrosión del zinc como óxido, hidróxido y carbonato de zinc hasta el comienzo de la disolución del hierro con la formación de óxido férrico y oxi-hidróxido de hierro sobre los productos de corrosión del zinc.

- Se encontró una correlación de los resultados obtenidos de velocidad de corrosión mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica lo cual se validó mediante la caracterización microscópica de las muestras ensayadas en la cámara de niebla salina. El sistema B presentó menores valores de velocidad de corrosión en comparación con los sistemas A y C. Como se aprecia en la evolución del ataque por corrosión de las fotos obtenidas por estereoscopio.
- El mecanismo de corrosión propuesto para acero galvanizado y pintado en cámara de niebla continua de cloruro de sodio al 5% es coherente con los resultados obtenidos por la caracterización microscópica electrónica de barrido por medio del análisis dispersivo de energía de rayos X. Como se observa en los mapeos de elementos para los sistemas de estudio en los tiempos de exposición establecidos.

Recomendaciones:

- Utilizar pruebas de corrosión cíclicas presentaría una mayor correlación con los resultados esperados en exposición exterior debido a que naturalmente las atmosferas experimentan ciclos de secado y mojado.
- A fin de establecer mecanismos y modelos predictivos de comportamiento de corrosión es necesario el entendimiento de:

Los procesos electroquímicos fundamentales de corrosión de pruebas en interior y en exterior para sistemas de acero galvanizado y pintado,

Así como la caracterización propia de los productos de corrosión mediante el uso de microscopia óptica, estereoscópica, electrónica de barrido, análisis dispersivo de energía de rayos X y difracción de rayos X, y establecimiento de la estructura de las capas de los productos de corrosión,

Por último la caracterización de los parámetros medioambientales, es decir el efecto de las condiciones climáticas (periodos de humectación y secado, pH, viento, temperatura, humedad relativa, radiación solar, precipitación pluvial, entre otras) y el efecto de los contaminación (dióxido de azufre SO_2 , cloruro de sodio NaCl , óxidos de nitrógeno NO_x , dióxido de carbono CO_2 , ozono O_3 , monóxido de carbono CO , partículas sólidas en el aire, entre otros).

- Por lo que es recomendable extender el presente estudio con el desarrollo de pruebas en el exterior así como pruebas de corrosión cíclica. Con lo que sería posible establecer un modelo de predicción de vida útil para sistemas de acero galvanizado y pintado.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

- [1] American Galvanizers Association; Performance of Hot-Dip Galvanized Steel Products in the atmosphere, soil, water, concrete and more; North America; 2010.
- [2] GalvInfo Center, Corrosión – Mecanismos, Prevención y Ensayos. GalvInfoNote 3.1, Como Protege el Zinc al Acero, Rev. 0 Jan-07.
- [3] Dillon C. P. “Forms of Corrosion Recognition and Prevention”. NACE Handbook 1. Houston, Texas. 1982.
- [4] Fontana M.G. “The Eight Forms of Corrosion”. Process Industries Corrosion, pp. 1-39, NACE (1975).
- [5] Metals Handbook, Vol 13, 9th ed., Corrosion, ASM International, 1987, p 183-187.
- [6] Bastida J.M. “Técnicas Electroquímicas de Estudio de la Corrosión”. En: U.E.I. de Corrosión y Protección del C.S.I.C Retrospectivas de los Estudios de Corrosión en España en el Período 1990-1960. España.
- [7] F. J. Rodríguez “Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de Corrosión: Resistencia a la Polarización”.
- [8] M. Stern, A.L. Geary “Electrochemical Polarization. I. A. Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves” Journal electrochemical Society 104 No. 1 (1957) p.p. 287-332.

- [9] Hladky K, Callow L.M. and Dawson J.L. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. Br. Corros. J., 1980. Vol. 15. No. 1.
- [10] Bastidas J.M. "Técnicas electroquímicas de Estudio de la Corrosión" U.E.I. de Corrosión y Protección del C.S.I.C. Retrospectiva de los Estudios de Corrosión en España en el Período 1990-1960. España. p.71.
- [11] Fundamentos Técnicas Electroquímicas Edit. J. Genescá UNAM (2002).
- [12] W.D. McMaster, A History of the Salt Spray Tests, Publication GMR-497, General Motors Corporation, Sept 1965.
- [13] ASTM B117 - 11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- [14] ASTM D1193 - 06 Standard Specification for Reagent Water.
- [15] Resistencia a la Corrosión del Zinc y Aleaciones de Zinc, de Frank C. Porter, Published Marcel Decker, Inc., 1994.
- [16] Corrosión y Electroquímica del Zinc, de Xiaoge Gregory Zhang, published by Plenum Press, 1996.
- [17] Ávila M.J. y Martínez M.E. "Corrosión". Vol. 3. Núm. 5. México. Junio 1992.
- [18] Okada H. (et. al.). "Corrosion". Vol. 34. No 2. 1978.
- [19] Fischer M. (et. al.). "Corrosion Science". Vol. 15. 1975.
- [20] Martínez M.E. "Corrosión Localizada". IMICORR. 1era. Edición. 1991.
- [21] Fontana M.G. "Corrosion Engineering". McGraw-Hill, c1987.
- [22] Trethewey K.R. y Chamberlain J. "Corrosion for Science and Engineering". Longman,

- [23] Avila M.J. y Genescá J. "Termodinámica y Cinética de los Procesos de Corrosión". México: IMICORR, 1990.
- [24] Burns R. M, W. W. Bradley. Recubrimientos protectores de los metales (traducción de José María Bermúdez de Castro Y Mosquera) Madrid s.e. 1964. 354pp.
- [25] Cathodic Protection. J. Morgan. NACE Publication, Houston, 1987.
- [26] ASTM D3359 - 02 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
- [27] ASTM D610 - 08 Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.
- [28] ASTM D714 - 02(2009) Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.
- [29] ASTM D1654 - 08 Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.
- [30] González, R.; Manual de microscopía electrónica. Monografías de Ciencia Moderna; CSIC; 1966.
- [31] Aballe, M., J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva; Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X; CSIC, Ed. Rueda; 1996.
- [32] Goldstein, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D.Romig, Jr., C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin; Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologist, materials scientists, and geologist. 2nd. Ed; Springer Science; New York; 1992.
- [33] ASTM G102 - 89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

- [34] ASTM G59 - 97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [35] ASTM G106 - 89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
- [36] Song y Xiao, 2003.
- [37] Zeng. et al, 2001.
- [38] Floyd et al., 2009; Mansfeld., 1993.
- [39] T.E. Graedel y N. Schwartz., Mater. Perform. 16 (1977) 17-18.
- [40] I. Odnevall y C. Leygraf, Corros. Sci. 34 (1993) 1.213-1.229.
- [41] W. R. Osorio, C.M.A. Freire Y A. García, Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2005) 160-164.
- [42] X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, Nueva York, 1996. pp. 241- 281.
- [43] M. Morcillo, E. Almeida, B. Rosales, J. Urruchurtu y M. Marrocos (Eds.), corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica, Parte I: Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED), Madrid, España, 1998, pp. 55-243.
- [44] C. J. Slunder y W.K. Boyd, Zinc: Its Corrosion Resistance, ILZRO, 2ª ed., Nueva York, EEUU, 1983, pp. 1-112.
- [45] D.R. Flinn, S. D. Cramer, J. P. Carter, D. M. Hurwitz y P. J. Linstrom, Materials Degradation Caused by Acid Rain, R. Baboian (Ed.), ACS, Washington, EEUU, 1986, pp. 119-151.
- [46] Echeverría, C.A. 2003.Conferencia de Corrosión Atmosférica.32 h
- [47] St. Preston, R., Sanyal, B.; J. Appl. Chem., 6, 26, 1956.

- [48] J. G. Castaño, C. A. Botero y S. Peñaranda, Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores, REVISTA DE METALURGIA, Medellín, Colombia, 2006.
- [49] Idaelsys López Arias; Carlos Echeverría Lage, Corrosión atmosférica en obras de alta protección en Matanzas.
- [50] Carlos A. Echeverría, Jorge Rodríguez, Asael González, Mayrén Echeverría, Corrosión atmosférica del acero en la Universidad de Matanzas, UNIVERSIDAD DE MATANZAS “CAMILO CIENFUEGOS”, 2003.
- [51] M. Lebrini, G. Fontaine, L. Gengembre, M. Traisnel, O. Lerasle, N. Genet, Corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel in aqueous solution: AC impedance study and XPS, Cedex, France, 2008.
- [52] Díaz Rodríguez, Francisco Miguel, Estudio de la corrosión atmosférica del cinc y el acero galvanizado, UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA, Tenerife (España), 2001.
- [53] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet–dry conditions—influence of time of wetness, Japan, 2004.
- [54] B.S. Skerry, A. Alavi, and I. Lindgren, Environmental and Electrochemical test methods for the evaluation of protective organic coatings, Dallas TX, 1987.
- [55] Amar Prasad Yadav, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru, Degradation mechanism of galvanized steel in wet–dry cyclic environment containing chloride ions, Japan, 2004.